

N° D'ORDRE : 4503

SEDES
PARIS

SÉRIE A, N° 3631
N° D'ORDRE : 4503

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Paulette DELVALLE née DAMIN

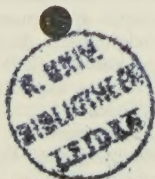
Ingénieur E. N. S. C. L.

1^{re} Thèse. — « Contribution à l'étude thermodynamique des solutions associées ».

2^e Thèse. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 4 janvier 1961 devant la Commission d'Examen.

MM. PASCAL,	Président,
WIEMANN	} Examinateurs.
BRUSSET	



SOCIÉTÉ D'ÉDITION D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
5, place de la Sorbonne - Paris (V°)

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen J. PÉRÈS

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.
BARRABÉ	T	Géologie struct. et Géologie appliquée.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
PLANTFOL	T	Botanique.
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.
WYART	T	Minéralogie.
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (E. N. S.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E. N. S.).
LAFFITTE	T	Chimie Générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du Globe.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S. P. C. N.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.
P. DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (E. N. S.).
EPHRUSSI	T	Génétique.
WURMSER	T	Biologie physico-chimique.
RIVIÈRE	T	Géologie (S. P. C. N.), Orsay.
GAUTHERET	T	Biologie végétale (P. C. B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
M. MORAND	T	Enseignement de Physique.
SOLEILLET	T	Physique (P. C. B.).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
DANJON	T	Astronomie.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Biologie végétale (S. P. C. N.).
DE CUGNACT		Biologie végétale (S. P. C. N.).

M ^{lle} CAUCHOIS	T Chimie physique.
THELLIER	T Physique du Globe.
L'HÉRITIER	T Génétique.
GRIVET	T Radioélectricité.
PONCIN	T Mécanique générale.
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET	T Chimie organique.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.
JUNG	T Pétrographie.
TRILLAT	T Microscopie et Diffraction électronique.
WIEMANN	T Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste.
VASSY	T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T Théories physiques.
PRUVOST	T Géologie.
AMIEL	T Chimie générale.
HOCART	T Minéralogie.
J.-P. MATHIEU	T Physique (Orsay).
COUTEAUX	T Biologie animale (P. C. B.).
MAY	T Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T Biologie végétale marine.
GUINIER	T Physique des solides.
JOST	T Physiologie comparée.
FORTET	T Calcul des prob. et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T Physiologie végétale.
MALAVARD	T Aviation.
BRELOT	T Calcul différentiel.
NORMANT	T Synthèse organique.
BENARD	T Chimie minérale.
BUVAT	T Botanique (E. N. S.).
DUGUÉ	T Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
ULRICH	T Physiologie végétale.
MARÉCHAL	T Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T Théories chimiques.
CHADEFAUD	T Botanique.
M ^{lle} LE BRETON	T Physiologie générale.
SALEM	T Mathématiques générales.
LELONG	T Mathématiques générales.
DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T Topologie algébrique.
FRANÇON	T Physique (S. P. C. N.).
GLANGEAUD	T Géographie physique et Géologie dynamique.
GODEMENT	T Mathématiques (M. G. P.).
PISOT	T Techniques mathématiques de la Physique.
ROCH E.	T Géologie.
SCHATZMANN	T Astrophysique.
TERMIER	T Paléontologie stratigraphique.
ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
LENNUIER	T Physique (M. G. P.).
RIZET	T Génétique.
ROUTHIER	T Géologie appliquée.
M ^{me} TONNELAT	T Relativité.
DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.).
SOUCHAY	T Chimie générale.
AIGRAIN	T Electrotechnique générale.
BRUSSET	Chimie minérale.
M. LÉVY	T Physique théorique des hautes énergies.
M ^{me} CHAIX	T Chimie biologique.

M ^{me} HUREL-PY	T	Biologie végétale (P. C. B.).
PIAUX	T	Chimie (M. P. C.).
BRUN	T	Mécanique expérimentale des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique.
M ^{me} DUBREIL	T	Mathématiques.
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E. N. S.).
BELLAIR	T	Géologie (S. P. C. N.).
COTTE	T	Physique (Orsay).
DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE		Zoologie (E. N. S.).
MICHEL André	T	Chimie (S. P. C. N.).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Physique générale.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER		Physiologie comparée.
CAMUS		Physiologie végétale (3 ^e cycle).
CASTAING		Physique générale.
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
PANNETIER		Chimie (S. P. C. N.).
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN		Chimie théorique.
TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité.
TONNELAT		Biologie physico-chimique.
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART		Chimie (P. C. B.).
DODÉ	T	Chimie (S. P. C. N.), Orsay.
FREYMANN	T	Physique générale.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (Orsay).
ROLLET	T	Chimie (P. C. B.).
M ^{lle} JOSIEN	T	Chimie (P. C. B.).
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes.
ARNOULT	T	Electronique.
CHAPELLE	T	Physique (M. P. C.), Orsay.
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay).
DENY	T	Mathématiques (M. G. P.).
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
LUCAS G.	T	Géologie.
ALLARD	T	Chimie physique.
BERTHELOT		Physique nucléaire et Radioactivité.
BRICARD		Météorologie et Physique de l'atmosphère.
M ^{me} ALBE-FESSARD ..		Psychophysiologie.
FRIEDEL		Physique des solides.
M. JULIA		Etude des molécules organiques complexes.
LENDER		Biologie animale (S. P. C. N.), Orsay.
MAGAT		Physico-chimie des rayonnements.
M ^{lle} QUINTIN	T	Electrochimie.
MONOD	T	Chimie du métabolisme.
BENOIT	T	Physiologie animale.
DE POSSEL	T	Analyse numérique.
CHARLOT	T	Chimie analytique.
HAISSINSKY	T	Radiochimie.
LEMÉE	T	Physiologie (B. M. P. V.).
GUERIN	T	Chimie (M. P. C.).
CHATELET M.	T	Chimie (S. P. C. N.).
JEAN		Physique nucléaire et Radioactivité.
MATTLER		Physique (S. P. C. N.).
MICHEL Louis		Physique théorique des hautes énergies.
RUMPF		Chimie (P. C. B.).
BERGERARD		Zoologie (Orsay).
BERTEIN		Electronique.

BOUSSIÈRES	Chimie des radioéléments.
M ^{me} COUTURE	Physique (P. C. B.).
ELLENBERGER	Géologie structurale et Géologie appliquée.
FRANC	Biologie animale.
SCHNELL	Botanique tropicale.
STOLKOWSKI	Physiologie générale.
ACHER	Chimie biologique (Orsay).
BAUDOUIN	Biologie animale (P. C. B.).
BEAUMONT	Biologie animale (S. P. C. N.).
BLAMONT	Géophysique, Ionosphère.
BOURREAU	Biologie végétale (S. P. C. N.), Orsay.
CURIE D.	Physique (M. G. P.).
DURAND-DELGA	Géologie.
FREON	Chimie (P. C. B.).
HELLER	Physiologie végétale.
TORTRAT	Calcul des probabilités.
CAILLEUX	Géologie (S. P. C. N.).
MAGNAN	Physique (M. P. C.).
DAUDEL	Mécanique ondulatoire appliquée à la Chimie théorique et à la Physique nucléaire.
M ^{lle} FOURCROY	Biologie végétale (S. P. C. N.).

T
Secrétaire général C. MONIER



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAITRE

Monsieur Henry BRUSSET

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris
Professeur à l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures

En témoignage de ma profonde gratitude

Je suis heureuse de pouvoir exprimer ici ma profonde gratitude à M. le Professeur Henry BRUSSET pour l'attention bienveillante qu'il a constamment manifestée ainsi que pour ses conseils précieux prodigués au cours de mes recherches.

Je remercie sincèrement M. le Professeur Paul PASCAL qui a bien voulu être mon parrain au C.N.R.S. et a toujours considéré mon travail avec un intérêt bienveillant.

Cette thèse a été effectuée dans les Laboratoires de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures, que la direction de cette Ecole trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

CHAPITRE PREMIER

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

La non-idéalité d'un mélange liquide peut être causée par un nombre de types d'interactions moléculaires allant du type forces de VAN DER WALLS jusqu'à la formation de liaisons chimiques. Il est impossible d'obtenir une expression théorique générale qui les mentionne toutes ; lorsqu'un certain type d'interaction prédomine dans un système donné, il est toutefois possible d'en dériver une relation contenant des constantes dont les valeurs peuvent, dans certains cas, être déterminées par les propriétés du système.

Ainsi, lorsque nous étudions la solution d'un soluté associé dissous dans un solvant neutre, laquelle présente un écart considérable aux lois des solutions idéales, est-il naturel d'attribuer, au moins la majeure partie de ces écarts, aux interactions conduisant à la formation de complexes associés (1 et 2). Lorsque des molécules de soluté présentent un groupement hydroxyle doué d'une certaine mobilité (cas des phénols et alcools), les interactions se font par liaison hydrogène. Nous ne nous étendrons pas sur la nature et le mode de cette liaison qui a fait l'objet d'une littérature très importante sans toutefois réaliser l'unanimité des conceptions. Notons que Simon DINER (3) vient de faire le point des caractéristiques expérimentales et des théories relatives à la liaison hydrogène. Il ressort de son exposé que dans l'état actuel de nos connaissances, les vues de SOKOLOV (4) s'avèrent les plus satisfaisantes, c'est-à-dire qu'un modèle électrostatique simple est insuffisant pour expliquer la formation de la liaison hydrogène et que malgré l'absence d'une théorie quantique complète, il faut la considérer comme une liaison du type donneur-accepteur faible ; selon lui, les complexes à liaison hydrogène peuvent être envisagés comme modèles de complexes activés des réactions de transfert de protons et l'intérêt particulier de la liaison hydrogène parmi les interactions moléculaires possibles vient alors de son caractère déjà très prononcé de liaison chimique ordinaire. Ceci semble nous autoriser à considérer chaque sorte de complexes comme une espèce chimique particulière.

En ce qui concerne les effets de la liaison hydrogène sur les propriétés physiques des substances, L. Loyd et N. FERGUSON (5) en ont fait

récemment le résumé. Il y a d'ailleurs un lien si étroit que la plupart des propriétés physiques des substances associées peuvent être utilisées à l'estimation de leur coefficient ou de leur chaleur d'association.

Ainsi, outre la détermination des masses moléculaires, a-t-on utilisé à cet effet les viscosités (6), les fluidités (7), les mesures de chaleur spécifique (8), les moments dipolaires (9, 10, 11 et 12), les spectres Raman (13), ultraviolets (14) et surtout infrarouges (15, 16, 17, 18, 19, 20, 21 et 22).

Cette dernière technique est l'une des plus utilisées car elle est capable de détecter une très faible association et peut être employée pour les gaz, les liquides et les solides. Elle se base sur l'application de la loi de BEER-LAMBERT (22 et 23) aux groupements OH des monomolécules (24) et permet une détermination directe du coefficient d'association sans nécessiter aucune hypothèse particulière relative au mode d'association. Son interprétation rencontre toutefois plusieurs difficultés qui diminuent considérablement la précision des résultats obtenus. Citons par exemple la détermination du coefficient d'extinction extrapolé à concentration nulle en hydroxyle, l'existence d'un fond continu souvent imprécis et la séparation des bandes : la bande polymoléculaire masque parfois partiellement la bande monomoléculaire ou tout au moins déplace son maximum. De plus, il faut admettre que les OH libres terminaux des polymères n'apportent pas leur contribution à la bande monomoléculaire comme le supposent certains auteurs comme F. A. SMITH et CAROL CREITZ (19).

Comparativement à cette technique, la détermination thermodynamique du coefficient d'association nous a paru relativement peu développée malgré toute l'importance qu'elle présente ; il est vrai qu'elle nécessite des mesures très précises de tonométrie, mais l'appareil dont nous disposions étant à même de les effectuer, nous nous sommes penchés sur ce problème.

Les phénomènes d'association pouvant être rendus responsables de la majorité des écarts à l'idéalité que présentent les solutions associées (26 et 27), nous avons tenté d'établir une relation entre constante d'association et coefficient d'activité et l'avons vérifiée expérimentalement dans le cas de solutions de soluté associé dissous dans un solvant neutre.

Loi d'action de masse et association.

DOLEZALEK (28) fut le premier à émettre l'hypothèse qu'il y avait équilibre entre les molécules simples et associées et que la loi d'action de masse pouvait régir ces équilibres, il fut alors violemment controversé (29). Toutefois, sa théorie fut reprise et même actuellement, elle sert de base à la majorité des publications relatives à l'association et aux formules qui peuvent en découler (16, 30, 31, 32, 33 et 34).

L'introduction de la thermodynamique statistique à l'étude des solutions associées n'a d'ailleurs rien ôté aux possibilités d'application de la loi d'action de masse. SAROLÉA et MATHOT (35) la retrouvent à partir d'une théorie statistique ; il est vrai que G. A. ELIOTT, au cours

d'un exposé, avait montré qu'elle dérivait directement de la loi de distribution de MAXWELL-BOLTZMANN.

L'utilisation de la loi d'action de masse que nous allons faire trouver donc sa justification dans la littérature elle-même.

Un concept également commun à la plupart des auteurs est celui de « la solution idéalement associée » définie par PRIGOGINE (26) ou encore « mélange parfaitement associé » comme l'expriment WARD et TORDAI (37).

Chaque sorte de complexe étant supposée être une espèce chimique particulière, le système monomolécules-complexes peut être considéré comme idéal puisque entre ces diverses particules ne s'exercent plus que des actions normales. Dans ces conditions, l'affinité de chaque réaction s'écrit (26) :

$$A = RT \log \frac{K(Tp)}{(N_A)^{\nu_A} \dots (N_C)^{\nu_C}}$$

K : constante d'équilibre,

N_A : fraction molaire du constituant A,

$\nu_A \nu_C$: coefficients stoechiométriques des constituants A et C ; ceux qui apparaissent dans la réaction sont positifs, ceux qui disparaissent, négatifs.

A l'équilibre $A = 0$, on obtient alors la loi d'action de masse :

$$K(Tp) = (N_A)^{\nu_A} \dots (N_C)^{\nu_C}$$

La solution étant supposée idéale en ses différents complexes, la loi d'action de masse appliquée aux équilibres successifs :



devra donc mettre en jeu les fractions molaires effectives de ces divers complexes dans la solution.

Lorsqu'il s'agit d'une solution très diluée, l'affinité de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations molaires (nombre de molécules de soluté par litre de solution) ; on définit alors une nouvelle constante d'équilibre K' et l'affinité s'écrit sous la forme :

$$A = RT \log \frac{K'(Tp)}{(C_A)^{\nu_A} \dots (C_C)^{\nu_C}}$$

Notons la relation existant entre C_A et N_A :

$$C_A = \frac{n_A}{V} = \frac{N_A}{N_B v_B + \sum N_A v_A}$$

Pour que C_A soit proportionnel à N_A , il faut que N_B soit voisin de 1 et v_B voisin du volume spécifique du solvant pur. La plupart du temps, cette loi n'est pas vérifiée et C_A est obtenu graphiquement à partir de N_A sur une courbe expérimentale des densités en fonction de la fraction molaire (53). K' est donc la constante d'équilibre d'une solution suffisamment diluée pour que son titre soit considéré comme proportionnel

à sa fraction molaire. Elle présente l'avantage d'une détermination directe par les résultats spectroscopiques et c'est probablement la raison pour laquelle de nombreux auteurs ont utilisé cette forme approchée de la loi d'action de masse et proposé des formules où les concentrations s'expriment en molécules par litre.

Détermination des constantes d'association

Cas d'une seule constante.

MECKE et KEMPTER (38) considèrent une association en chaîne et supposent que les constantes d'association régissant les différents équilibres sont égales ; ils proposent la formule suivante :

$$K = \frac{\alpha C}{1 - \sqrt{\alpha}}$$

C : concentration en molécules de soluté par litre de solution,

α : coefficient d'association du soluté est le rapport du nombre de monomolécules de soluté au nombre total de ses molécules, soit :

$$n_{A1}/n_A = C_{A1}/C_A$$

$C_{A1}/C_A = \alpha$ représente le lien entre les grandeurs spectroscopiques et thermodynamiques puisque PRIGOGINE (26) démontre qu'il a pour valeur le rapport f_A/f_B du coefficient d'activité du soluté à celui du solvant.

Cas de plusieurs constantes.

De nombreux travaux montrent que la théorie de MECKE et KEMPTER (30), selon laquelle toutes les constantes d'association sont égales, n'est vérifiée que pour très peu d'alcools. HOFFMANN (20) trouve, par des mesures spectroscopiques, que la constante K_1 relative à l'équilibre monomères-dimères est inférieure à celle relative aux complexes d'ordre supérieur K_2 , ceci pour les alcools méthylique et tert-butylique. COGGESHALL et SAIER (16) arrivent aux mêmes conclusions avec tous les alcools simples non « empêchés » (benzylique, *n*-octylique, *n*-propylique, etc.) ; ils expliquent ceci par l'intervention d'un facteur énergétique. Selon eux, la variation d'énergie potentielle accompagnant la formation d'un complexe dimère est considérablement inférieure à celle relative à l'addition d'une monomolécule à un complexe déjà existant.

En exprimant les conditions d'équilibre entre les divers complexes, ils obtiennent la relation suivante :

$$K_2 = \frac{C\alpha}{2(K_1 - \bar{K}_1)} \left(2K_1 - \frac{\bar{K}_1}{2} + \sqrt{2K_1\bar{K}_1 + \frac{K_1^2}{4}} \right)$$

La détermination de K_2 nécessite donc la connaissance de K_1 qui est la limite quand $C \rightarrow 0$ du terme $2\alpha^2 C/1 - \alpha$. COGGESHALL et SAIER

calculent K_1 en portant $\bar{K}_1 = 2 \alpha^2 C/1 - \alpha$ en fonction de C et en extrapolant à concentration nulle.

C : concentration molaire s'exprime en molécules par litre.

Critique de la méthode de Coggeshall et Saïer.

Les auteurs de la méthode eux-mêmes, font remarquer que le terme $K_1 - \bar{K}_1$ est petit et douteux aux faibles concentrations.

D. BONO (27) a effectué le calcul d'erreur en considérant le système phénol-tétrachlorure de carbone. Il étudie l'influence sur K_1 d'une variation $\Delta\alpha$ de α en admettant qu'il n'y ait aucune erreur sur la concentration et que $\Delta\alpha = 2,10^{-2}$ (en fait, on commet généralement une erreur plus grande).

Malgré ces conditions particulièrement favorables, il trouve sur K_1 des erreurs extrêmement importantes.

Pour $C = 0,016$ mol/litre,	$\Delta K_1/K_1 = 1,5$
0,052	0,5
0,1019	0,24

Dans ce cas, la valeur de K_1 , s'obtenant par extrapolation de résultats tellement incertains, devient elle-même incertaine au plus haut point. BONO a proposé une façon plus précise de déterminer K_1 en traçant la tangente à l'origine de la courbe $\alpha = f(C)$ mais l'erreur réalisée demeure considérable.

SAROLÉA et MATHOT (35), adoptant le modèle de la solution idéale associée, ont montré statistiquement qu'il existait deux constantes d'association, ils donnent du phénomène une interprétation différente en faisant intervenir le facteur entropique.

Si l'on considère les équilibres :



la perte d'entropie correspondant au premier est supérieure à celle correspondant au second car dans la réaction 1 deux monomères perdent leur orientation tandis que dans la réaction 2 un monomère s'ajoute à un complexe déjà existant.

SAROLÉA et MATHOT montrent que le comportement le plus simple des alcools est caractérisé par $K_1 < K_2$ à condition toutefois que les effets stériques n'empêchent pas la formation de complexes supérieurs à 2. Dans ce cas, $K_1/K_2 = \infty$ (*o*-tert-butylphénol, 2,4-ditert-butylphénol).

Pour des alcools intermédiaires, l'encombrement stérique ne serait pas suffisant pour empêcher l'existence des polymolécules mais diminuerait l'effet entropique qu'ils décrivent ; lorsque les deux effets se compensent, la théorie de MECKEET KEMPTER serait valable (cas du phénol).

Pour déterminer K_1 , ils supposent qu'en solution diluée les complexes supérieurs à 2 peuvent être négligés. Ils trouvent :

$$n_{A_1}/n_A = \alpha = N_{A_1}/(N_{A_1} + 2 K_1 N_{A_1}^2)$$

N_{A1} : fraction molaire des monomères.

K_2 est obtenu en fonction de K_1 par l'expression suivante :

$$K_2 = \left(1 \sqrt{\frac{\chi_0}{\chi + \frac{1}{\alpha} - 1}} \right) N_{A1}^{-1} \quad \chi = K_1/K_2$$

Pour $\chi = 1$, soit $K_1 = K_2$, on retrouve l'équation de MECKE et KEMPTER.

D'autres auteurs ont également cherché à déterminer les constantes d'association : citons Mansel DAVIES et D. K. THOMAS (32).

Ils ne font aucune hypothèse relative au nombre ou à la nature des équilibres d'association si ce n'est leur conformité à la loi d'action de masse. Ils admettent que les écarts à l'idéalité sont dus essentiellement à l'existence de l'association et considèrent également deux constantes, l'une, relative à l'équilibre monomères-dimères, l'autre, aux équilibres supérieurs, hypothèse qu'ils justifient par l'expérience ; selon eux, le mélange trichloracétamide, benzène présenterait une constante à 25° C et deux constantes à 45° C et 35° C.

Ils proposent pour K la formule suivante :

$$K = \frac{1}{N} \pm (2 - f) \sqrt{\frac{K_{12}}{N(f - 1)}}$$

N est la concentration totale du soluté = ΣnN_n ,

$\bar{N}$ la fraction molaire de tous les polymères = ΣN_n ,

$f = N/\bar{N}$ degré moyen d'association,

K_{12} : constante d'équilibre monomères-dimères,

N_n : fraction molaire d'un polymère en solution.

Cette détermination de K suppose K_{12} connu et amène les auteurs à supposer que seuls monomères et dimères existent en solution très diluée (hypothèse d'ailleurs contestée par HOFFMANN (20)). Ils obtiennent pour K_{12} l'expression suivante :

$$K_{12} = f(f - 1)/N(2 - f)^2$$

L'étude bibliographique précédente nous montre l'imprécision relative à la détermination de ces constantes d'association, c'est pourquoi nous avons tenu à étudier particulièrement cette question.

CHAPITRE I I

ÉTUDE THÉORIQUE

Nous avons étudié exclusivement le mélange d'un soluté associé dissous dans un solvant neutre et tenté de trouver les relations qui pouvaient lier les coefficients d'activité, les fractions molaires stoechiométriques des constituants et les constantes d'association régissant les équilibres entre les différents polymères.

Pour résoudre ce problème, il est nécessaire de faire appel à un certain nombre d'hypothèses simplificatrices afin d'éviter la multiplicité de constantes empiriques qui ôteraient toute valeur à nos résultats. Toutefois, les hypothèses utilisées dans nos calculs sont celles communément admises par tous les auteurs ayant plus ou moins traité cette question (16, 26, 30, 31, 32, 34 et 35).

Nous avons envisagé successivement le cas où une seule et même constante régit les différents équilibres et celui où la constante d'équilibre monomères-dimères diffère de celles relatives aux équilibres supérieurs, lesquelles sont identiques entre elles.

Hypothèses.

1. Le soluté est considéré comme un mélange en équilibre de monomères, dimères, trimères... complexes d'ordre i et la non-idéalité du soluté n'est attribuable qu'à l'association.

2. La solution considérée comme un mélange de monomolécules et de complexes est parfaite, c'est-à-dire idéale à toute concentration.

3. Il n'y a aucune interaction entre les molécules de solvant et celles de soluté.

4. La loi d'action de masse s'applique à chaque équilibre :

monomère + monomère $\rightleftharpoons$ dimère

dimère + monomère $\rightleftharpoons$ trimère

complexe d'ordre i + monomère $\rightleftharpoons$ complexe d'ordre $(i + 1)$

Nous ne considérons donc chaque fois que l'addition d'un monomère au polymère de l'ordre immédiatement inférieur et négligeons les équilibres entre espèces supérieures.

Ce concept d'association en « chaîne » ou « continue » a été introduit par E. N. LASSETTRE (25) et c'est à partir de ce modèle que TOBOLSKY et BLATZ (39), FLORY (40), REDLICH et KISTER (34) et SCATCHARD (41) ont dérivé des équations donnant l'énergie libre de mélange avec un solvant non associé.

5. Il existe en solution plus de monomères que de dimères, plus de complexes i que de complexes $i+1$. Cette dernière hypothèse est implicitement utilisée dans les calculs de la plupart des auteurs (30, 16, 34 et 35).

Symboles utilisés.

L'indice A se rapporte toujours au soluté associé.

L'indice B est relatif au solvant non associé.

n_B : nombre total de molécules de solvant.

n_A : nombre total de molécules de soluté.

n_{A1} : nombre de monomolécules de soluté.

n_{A2} : nombre de dimolécules.

n_{Ai} : nombre de molécules de complexes d'ordre i :

$$n_A = n_{A1} + 2n_{A2} + 3n_{A3} + \dots + in_{Ai} = \sum_i i n_{Ai}$$

N_B : fraction molaire stoechiométrique du solvant :

$$N_B = n_B / (n_B + \sum_i i n_{Ai})$$

N_{Be} : fraction molaire effective du solvant dans la solution :

$$N_{Be} = n_B / (n_B + \sum_i i n_{Ai})$$

N_{A1} : fraction molaire de monomère de soluté :

$$N_{A1} = n_{A1} / (n_B + \sum_i i n_{Ai})$$

N_{A2} : fraction molaire des dimères de soluté :

$$N_{A2} = n_{A2} / (n_B + \sum_i i n_{Ai})$$

N_{Ai} : fraction molaire dans la solution du complexe d'ordre i :

$$N_{Ai} = n_{Ai} / (n_B + \sum_i i n_{Ai})$$

f_A : coefficient d'activité du soluté.

$N_A f_A$: activité du soluté.

f_B : coefficient d'activité du solvant.

$N_B f_B$: activité du solvant.

I. — Les constantes d'association sont égales entre elles.

Soit K leur valeur commune.

Appliquons la loi d'action de masse aux équilibres successifs

$$N_{A2} = K N_{A1}^2$$

$$N_{A3} = K N_{A2} N_{A1} = K^2 N_{A1}^3$$

$$\dots\dots\dots$$

$$N_{Ai} = K^{i-1} N_{A1}^i$$

il en résulte :

$$N_{B0} + \sum_i N_{A1}^i K^{i-1} = 1$$

KN_{A1} étant inférieur à 1 par hypothèse (plus de monomères que de dimères, plus de dimères que de trimères, etc.), la relation précédente peut s'écrire :

$$N_{B0} + N_{A1}/(1 - KN_{A1}) = 1 \quad [1]$$

D'autre part :

$$N_{B0} - N_B = N_B \sum_i (i-1) N_{A1}^i$$

soit :

$$N_{B0} = N_B (1 + \sum_i (i-1) N_{A1}^i K^{i-1}) = N_B \left(1 + N_{A1}^2 \frac{d}{dN_{A1}} \sum_i (KN_{A1})^i \right)$$

avec KN_{A1} inférieur à 1, nous obtenons l'expression suivante :

$$N_{B0} = N_B (1 + KN_{A1}^2/(1 - KN_{A1})^2) \quad [2]$$

La résolution du système des équations [1] et [2] donne :

$$K = (N_{B0} - N_B)/(1 - N_{B0})^2 N_B$$

Si nous introduisons le coefficient d'activité du solvant qui est, par définition, le rapport du titre effectif du solvant dans la solution à son titre macroscopique, ceci quel que soit le système de référence puisque le solvant n'est pas associé, nous obtenons la relation suivante :

$$K = \frac{f_B - 1}{(1 - N_B f_B)^2} \quad [3]$$

Il apparaît donc possible, d'après cette formule, de déterminer la constante d'association du corps dissous connaissant uniquement le coefficient d'activité du solvant dans la solution ; or, f_B est facile à déterminer, que ce soit par les mesures de tension de vapeur ou par cryoscopie.

Considérons les tensions de vapeur par exemple, la relation [3] permet de calculer la tension de vapeur du solvant dans la solution lorsque l'on connaît la constante d'association du corps qu'il dissout puisque dans ce cas, $f_B = P/P_0 N_B$.

P : tension de vapeur du solvant dans la solution ; cette tension de vapeur peut d'ailleurs être assimilée à la pression totale lorsque le soluté est très peu volatil.

P_0 : tension de vapeur du solvant pur.

En remplaçant f_B par sa valeur dans l'équation [3], nous obtenons l'expression suivante :

$$P^2 KN_B - P (2 P_0 KN_B + P_0) + P_0^2 N_B (K + 1) = 0$$

$$\Delta = 4 KN_B P_0^2 (1 - N_B) + P_0^2 \text{ toujours positif}$$

$$P = \frac{2 P_0 KN_B + P_0 \pm P_0 (4 KN_B N_A + 1)^{1/2}}{2 KN_B}$$

Seul, le signe — convient ; en effet, lorsque $N_B = 1$, $P = P_0$.
Il en résulte :

$$P = \frac{P_0 (2 KN_B + 1 - (4 KN_B N_A + 1)^{1/2})}{2 KN_B} \quad [4]$$

Signalons que Heinz MAUSER (42), en 1958, donne une formule identique mettant en jeu les coefficients d'activité ; il l'obtient à partir des résultats de REDLICH et KISTER (34). Si nous calculons la dérivée dP/dN_B , nous constatons qu'elle est toujours positive et ne s'annule jamais. La courbe qui représente la tension de vapeur du solvant en fonction de sa fraction molaire ne présente donc ni minimum, ni maximum, ce qui est une règle relative aux pressions partielles. S'il existait un maximum, ceci impliquerait qu'à l'extrémité correspondant à l'un des composants purs, l'abaissement de concentration du corps B par exemple, aurait pour effet de relever sa pression propre, ce qui est contraire à la loi de RAOULT.

Lorsque N_B tend vers 1, dP/dN_B tend vers P_0 ; la tangente à l'origine est donc confondue avec la droite idéale, ce que l'on constate expérimentalement.

dP/dN_B est toujours positif ; il y a donc augmentation simultanée de la pression partielle du corps B et de sa fraction molaire, ce qui est normalement attendu.

Si nous formons la différence $P - P_0 N_B$, expression qui traduit directement l'écart à l'idéalité de la solution, nous constatons qu'elle est toujours positive quelles que soient les valeurs de K et de N_B . Nous avons donc là, la confirmation mathématique de l'hypothèse de DOLEZALEK (28) qui explique par l'association l'existence des déviations positives à la loi de RAOULT. Si l'on ajoute au corps A une certaine quantité de corps B, l'association de A diminue de sorte que la pression partielle effective p_A subit de ce fait un relèvement relatif. Comme le corps B exerce sa pression propre, il en résulte que la pression totale P réelle sera supérieure à celle que l'on aurait pu prévoir sans considérer l'association.

Tout ceci n'est évidemment valable que dans le cas d'un soluté associé dissous dans un solvant neutre, à condition que les écarts à l'idéalité soient uniquement dus à l'association et qu'une seule et même constante régit les différents équilibres.

L'étude bibliographique réalisée précédemment a montré toutefois que l'existence d'une seule constante d'équilibre était assez exceptionnelle et qu'il fallait, la plupart du temps, envisager au moins deux constantes : une, relative à l'équilibre monomères-dimères, l'autre, aux équilibres supérieurs.

II. — Les constantes d'équilibre sont différentes.

Soit K_1 la constante relative à l'équilibre monomères-dimères, K_2 la constante relative aux équilibres supérieurs.

Les hypothèses et les symboles utilisés restent les mêmes que précédemment.

La solution considérée étant supposée idéalement associée, la loi d'action de masse peut s'appliquer aux équilibres successifs. Il en résulte :

$$\begin{aligned} N_{A_2} &= K_1 N_{A_1}^2 \\ N_{A_3} &= K_2 N_{A_2} N_{A_1} = K_2 K_1 N_{A_1}^3 \\ &\dots\dots\dots \\ N_{A_i} &= K_i K_2^{i-2} N_{A_1}^i \end{aligned}$$

soit :

$$N_{Be} + N_{A_1} + \sum_i K_i K_2^{i-2} N_{A_1}^i = 1 \quad [5]$$

En admettant $K_2 N_{A_1}$ inférieur à 1, soit une fraction molaire de complexe i supérieure à celle du complexe $i + 1$ indépendamment de la fraction de monomères, la relation [5] peut s'écrire :

$$N_{Be} + N_{A_1} + K_1 N_{A_1}^2 / (1 - K_2 N_{A_1}) = 1 \quad [6]$$

De même, si nous formons la différence entre les fractions molaires effective et stoechiométrique du solvant, nous obtenons l'expression suivante :

$$N_{Be} = N_B (1 + \sum_i (i-1) K_i K_2^{i-2} N_{A_1}^i)$$

soit :

$$N_{Be} = N_B \left(1 + \frac{K_1}{K_2} N_{A_1}^2 \frac{d}{dN_{A_1}} \sum_i (K_2 N_{A_1})^i \right)$$

En supposant $K_2 N_{A_1} < 1$:

$$N_{Be} = N_B (1 + K_1 N_{A_1}^2 / (1 - K_2 N_{A_1})^2) \quad [7]$$

La résolution du système des équations [6] et [7] donne :

$$K_1 = \frac{N_B (1 - N_{Be} - N_{A_1})^2}{N_{A_1}^2 (N_{Be} - N_B)} \quad [8]$$

$$K_2 = \frac{N_{Be} N_B + N_{A_1} N_B + N_{Be} - 2N_B}{N_{A_1} (N_{Be} - N_B)} \quad [9]$$

PRIGOGINE (26) ayant démontré que, dans le système dissymétrique de référence, les coefficients d'activité du solvant et soluté s'expriment par les relations suivantes :

$$f_B = N_{Be}/N_B \quad \text{et} \quad f_A = N_{A_1}/N_A$$

il en résulte :

$$K_1 = \frac{(1 - N_B f_B - N_A f_A)^2}{N_A^2 f_A (f_B - 1)} \quad [10] \quad K_2 = \frac{N_A f_A + N_B f_B + f_B - 2}{N_A f_A (f_B - 1)} \quad [11]$$

La détermination de K_1 et K_2 ne nécessite donc que la connaissance des coefficients d'activité des constituants du mélange pour une concentration donnée. En combinant les deux dernières équations, on voit apparaître une relation très simple entre les coefficients d'activité du solvant et du soluté, soit :

$$\frac{1}{N_A f_A} = K_2 + \sqrt{\frac{K_1}{f_B - 1}} \quad [12]$$

L'inverse de l'activité du soluté est donc fonction linéaire de $1/(f_B - 1)^{1/2}$, la droite représentative de la fonction ayant $\sqrt{K_1}$ pour coefficient angulaire et K_2 comme ordonnée à l'origine.

Vérification des formules proposées.

Avant de faire nous-mêmes la vérification expérimentale des formules proposées, nous avons d'abord tenu à utiliser pour cette vérification une courbe déduite des résultats expérimentaux de D. BONO (27). Parmi ceux-ci, nous avons d'abord choisi le mélange tétrachlorure de carbone-xylénol 1-2-6 ; l'encombrement stérique du soluté laisse supposer une faible polymérisation et sa figuration parmi les corps présentant une seule constante d'association.

Dans ce cas, K a donc la valeur du rapport :

$$\frac{f_B - 1}{(1 - N_B f_B)^2}$$

N_B : fraction molaire du solvant.

f_B : coefficient d'activité du solvant ; c'est le rapport de la tension de vapeur réelle du solvant dans la solution, soit P, à celle qu'elle aurait si elle suivait la loi de RAOULT, soit $P_0 N_B$.

P_0 : tension de vapeur du solvant pur.

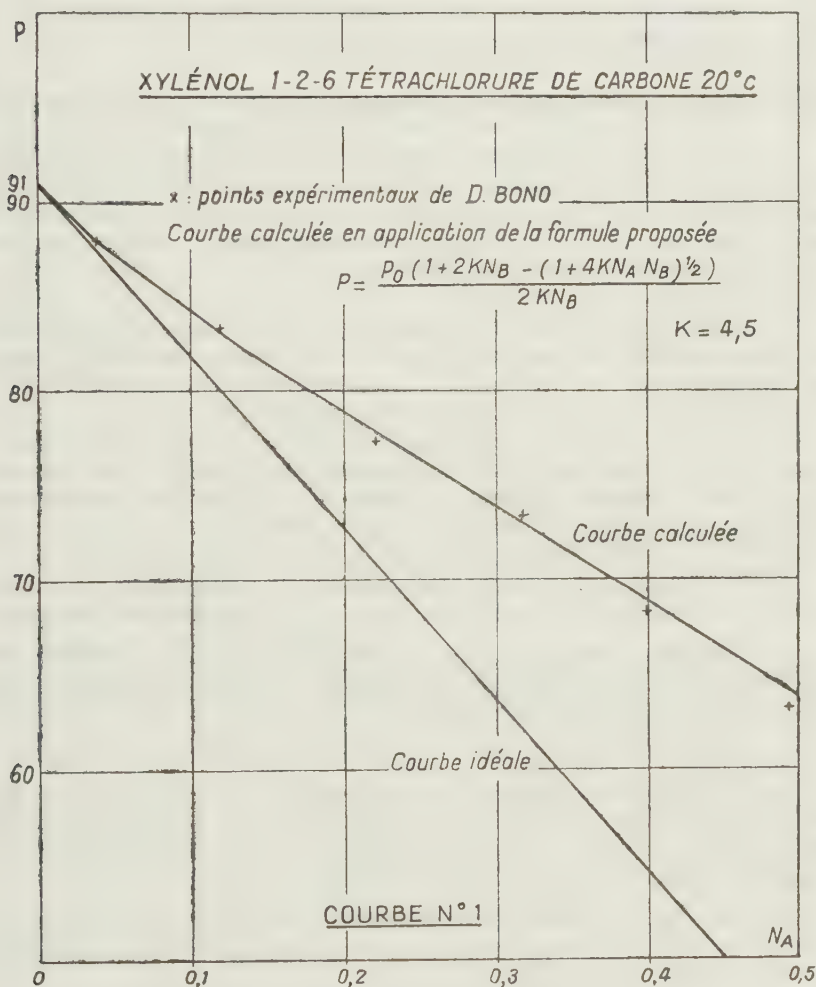
P : tension de vapeur réelle du solvant dans la solution est assimilée à la pression totale, le soluté ayant une tension de vapeur négligeable à la température de l'expérience.

TABLEAU I

Xylénol 1-2-6 - Tétrachlorure de carbone 20° C

N_A	N_B	P mm mercure	f_B	K	P calculée (formule 4)
0	1	91	1		
0,04	0,96	88	1,007326	6,74	87,8
0,075	0,905	85,5	1,015741	4,30	85,53
0,10	0,90	84	1,025641	4,34	84,05
0,15	0,85	81,4	1,052359	4,70	81,3
0,20	0,80	78,8	1,082417	4,58	78,75
0,25	0,75	76,4	1,119413	4,63	76,3
0,30	0,70	74,1	1,16326	4,73	73,86
0,35	0,65	71,4	1,2071	4,46	71,44
0,40	0,60	68,5	1,25457	4,16	68,9
0,45	0,55	65,9	1,31668	4,16	66,4
0,50	0,50	63	1,38461	4,06	63,8

La valeur moyenne de K peut être considérée égale à 4,5. Si la valeur de K obtenue pour $N_A = 0,04$ s'en éloigne considérablement, ceci est uniquement dû à l'erreur importante qu'entraîne aux faibles concentrations, une petite variation de la tension de vapeur, ainsi, pour $N_A = 0,04$ un écart de 0,2 mm entraîne une erreur relative $\Delta K/K = 4/10$, de sorte que pour $P = 87,8$ mm de mercure (la valeur expérimentale donnée par Bono étant 88 mm avec une précision de 0,3 à 0,5 mm), on trouve $K = 4,5$.



BONO, qui avait utilisé ses résultats spectroscopiques pour calculer la valeur de la constante d'association selon les méthodes de MECKE et

KEMPTER (30) et COGGESHALL et SAIER (16), avait obtenu les résultats suivants :

C en mol./litre	K (MECKE et KEMPTER)	K ₂ (COGGESHALL et SAIER)
0,108	6,938	0,84
0,435	8,42	6,45
0,870	8,01	5,14 et K ₁ = 8
1,741	6,56	3,70
3,482	7,25	4,45

La formule [4] établie précédemment, nous a permis de tracer la courbe de tension de vapeur calculée du mélange CCl₄-xylénol 1-2-6 en admettant pour K la valeur 4,5 (courbe n° 1). Nous pouvons constater qu'elle coïncide avec la courbe expérimentale jusqu'à une concentration supérieure à 40 % en fraction molaire ; ceci, dans les limites d'erreurs expérimentales (0,3 à 0,5 mm).

Le modèle de la solution idéale associée convient donc à la description du comportement thermodynamique de ce système, du moins jusqu'à une concentration de 40 % au-delà de laquelle interviennent des interactions que ne justifie plus la théorie proposée.

Cet exemple est assez exceptionnel, car, la plupart du temps, il faut considérer deux constantes d'association différentes : l'une, relative à l'équilibre monomères-dimères, l'autre, aux équilibres supérieurs ; aussi, nous faudra-t-il montrer que dans cet exemple particulier, K₁ = K₂ lorsque nous appliquons la formule établie avec deux constantes.

Cette formule nécessite la connaissance du coefficient d'activité du soluté, et cette détermination se heurte à de nombreuses difficultés.

La relation de base qui régit les variations conjuguées des pressions partielles et des titres des mélanges binaires est l'équation générale de DUHEM-MARGULES (43) ; elle s'écrit :

$$N_B d \log p_B / dN_B = - N_A d \log p_A / dN_A$$

Cette relation est valable quels que soient les écarts aux lois des solutions idéales, pourvu seulement que la phase gazeuse soit considérée comme formée d'un mélange de gaz parfaits et que le volume spécifique molaire des constituants soit négligeable à l'état liquide.

L'équation précédente peut également s'exprimer avec les coefficients d'activité ; elle prend alors la forme suivante, établie par DUHEM :

$$N_B d \log f_B / dN_B = - N_A d \log f_A / dN_A$$

Cette relation est à la base de tous les calculs permettant d'obtenir un coefficient d'activité lorsque l'on connaît l'autre.

Comme BEATTY et CALLINGAERT (44) l'ont montré, $-\log f_A$ est l'aire comprise entre la courbe représentative de la fonction $N_B/N_A = f$

($\log f_B$) et l'axe des abscisses. Or, dans le cas du mélange d'un soluté associé ayant une tension de vapeur négligeable et d'un solvant neutre, cette courbe présente une forme telle qu'il est pratiquement impossible de déterminer cette aire.

Pour une solution infiniment diluée (parfaite par définition) :

$$f_B = 1 \text{ et } \log f_B = 0$$

la courbe est confondue avec l'axe des ordonnées, et ceci, jusqu'à une certaine concentration où apparaissent les écarts à l'idéalité ; vu les limites d'erreur des expériences, il est généralement impossible de déterminer cette concentration, même si l'on réalise une mesure en solution très diluée ; de là une énorme imprécision sur la valeur de f_A car l'aire comprise entre le sommet de la courbe (point où elle quitte l'axe des ordonnées) et l'ordonnée du premier point expérimental nous demeure inconnue (fig. 1).

Cette surface est loin d'être négligeable, à moins que la solution considérée reste idéale jusqu'à une concentration en soluté telle que la valeur du rapport N_B/N_A soit peu élevée.

De nombreux auteurs ont proposé des formes intégrées de la relation de DUHEM-MARGULES ; ils ne font d'ailleurs que réaliser par le calcul ce que l'on peut obtenir graphiquement. Citons : VAN LAAR (45), CARLSON et COLBURN (46), N. I. JOUKOWSKY (47), BOISSONNAS (48). Plus récemment, R. HAASE, W. JOST et L. SIEG (49) ont discuté de cette intégration et montré que dans une solution binaire présentant une association, le logarithme du coefficient d'activité du soluté contenait un terme logarithmique de sa fraction molaire. A. MUSIL et L. BREITENHUBER (50) ont étudié l'applicabilité de la relation de MARGULES à la lumière de la théorie des erreurs. Toutefois, l'imprécision citée plus haut demeure et aucune formule proposée ne nous a paru s'adapter au problème particulier qui était posé.

Indépendamment de cette question, un autre inconvénient de l'application de la relation de DUHEM-MARGULES provient de l'erreur très importante qu'entraîne, aux solutions diluées, la moindre erreur expérimentale.

Si l'on considère la solution xylénol 1-2-6, CCl_4 à 20° C par exemple, $\log f_B$ passe de 0,00218 à 0,00317 lorsque la tension de vapeur du solvant varie de 87,8 mm de mercure à 88, soit une variation de presque 50 % qui se répercute sur l'aire $N_B/N_A \cdot \Delta \log f_B$ envisagée. Comme les surfaces correspondant aux différents accroissements $\Delta \log f_B$ s'ajoutent les unes aux autres, l'erreur résultante peut devenir considérable. Nous avons

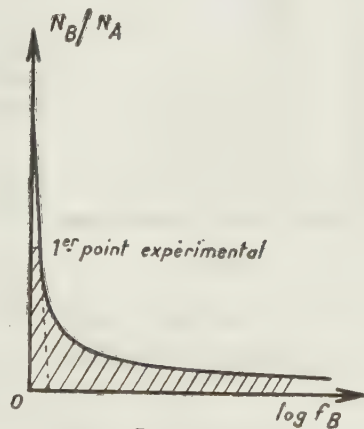


Fig. 1

donc pensé que les formules établies pouvaient nous permettre une détermination directe de f_A ou, tout au moins, nous donner le point de départ de l'intégration de DUHEM-MARGULES.

I. — *Cas d'une solution idéalement associée où une seule et même constante régit les divers équilibres.*

f_A est obtenu directement en fonction de f_B et N_B en résolvant le système des équations [1] et [2], soit :

$$f_A = \frac{(1 - N_B f_B)^2}{N_A^2 f_B} \quad [13]$$

Nous calculons f_A pour le premier point expérimental et poursuivons l'intégration de DUHEM-MARGULES par la méthode des trapèzes : méthode qui consiste à prendre la moyenne des limites inférieures et supérieures de la surface considérée assimilée à une suite de trapèzes de hauteurs équivalentes.

Soit ABCD cette surface (fig. 2). AB = h étant divisé en $2n$ parties égales, elle a pour valeur :

$$A = \frac{h}{4n} \left(\frac{a+b}{2} + 3I + P \right)$$

a et b ordonnées extrêmes,

I : somme des ordonnées de rang impair :

$$I = y_1 + y_3 + y_5 + \dots$$

P : somme des ordonnées de rang pair :

$$P = y_2 + y_4 + \dots$$

f_A étant ainsi déterminé pour toutes les concentrations, nous avons tracé la courbe $1/N_A f_A$ en fonction de $1/(f_B - 1)^{1/2}$ et constaté qu'elle se présentait effectivement sous la forme d'une droite (courbe n° 2), exception faite du premier point expérimental qui est nettement en dehors de cette droite et semble entaché d'erreur. Nous avons donc refait les calculs en remplaçant la valeur de $p = 88$ mm pour $N_A = 0,04$, par 87,8 ce que nous avons le droit de faire puisque l'auteur indique une marge d'erreur variant de 0,3 mm à 0,5 mm pour chaque mesure.

Nous faisons les constatations suivantes :

1. $1/N_A f_A$ est fonction linéaire de $1/(f_B - 1)^{1/2}$.

L'ordonnée à l'origine a pour valeur 4,5 soit K_2 .

Le coefficient angulaire de la pente de la droite = 2,05, soit $K_1 = 4,2$.

2. Les valeurs de f_A déterminées par application directe de la formule proposée (relation [13]) et par intégration graphique de la relation de DUHEM-MARGULES sont sensiblement identiques, l'erreur maximale réalisée ne dépassant pas 1/20 comme le montre le tableau II.

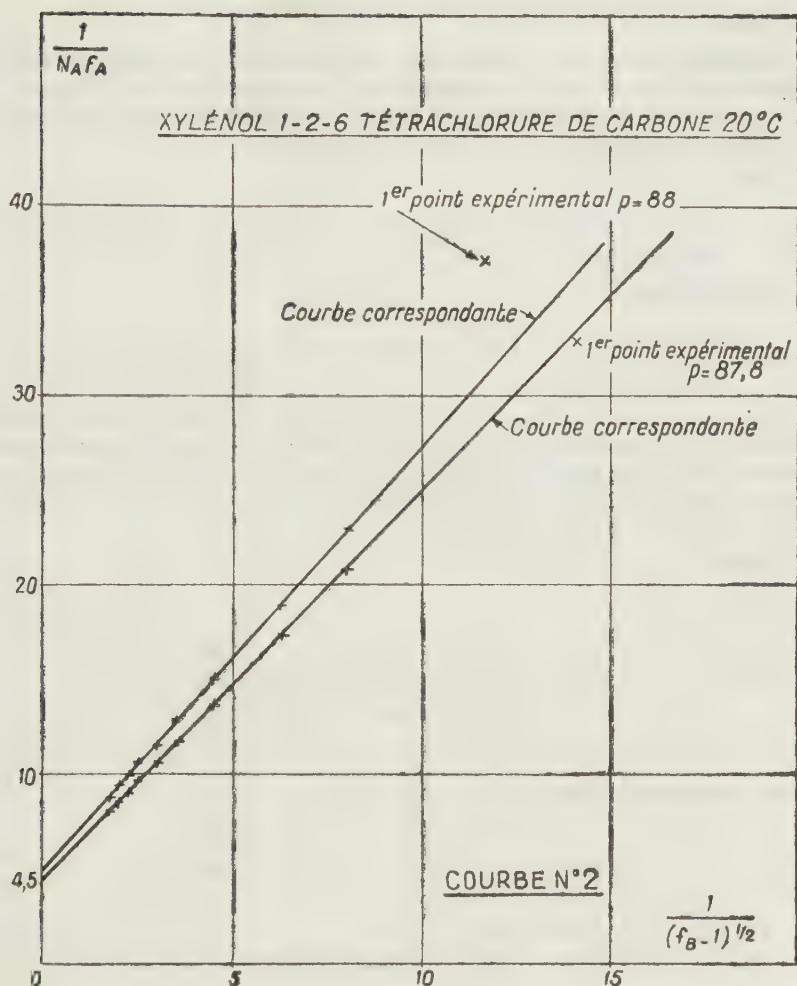


TABLEAU II

N_A	f_A (formule [13] proposée)	f_A (intégration graphique)
0,075	0,639	
0,10	0,577	0,579
0,15	0,470	0,484
0,20	0,415	0,425
0,25	0,345	0,377
0,30	0,330	0,341
0,35	0,313	0,316
0,40	0,304	0,296
0,45	0,285	0,277

Cas général.

Solution idéalement associée où une constante K_1 régit l'équilibre monomères-dimères et une constante K_2 , les équilibres supérieurs.

Considérons deux points 1 et 2 de la courbe de tension de vapeur du solvant en fonction de sa fraction molaire.

Pour le point 1 :

$$K_1 = \frac{(1 - N_{B1} f_{B1} - N_{A1} f_{A1})^2}{N_{A1}^2 f_{A1}^2 (f_{B1} - 1)} \quad K_2 = \frac{N_{B1} f_{B1} + N_{A1} f_{A1} + f_{B1} - 2}{N_{A1} f_{A1} (f_{B1} - 1)}$$

Pour le point 2 :

$$K_1 = \frac{(1 - N_{B2} f_{B2} - N_{A2} f_{A2})^2}{N_{A2}^2 f_{A2}^2 (f_{B2} - 1)} \quad K_2 = \frac{N_{B2} f_{B2} + N_{A2} f_{A2} + f_{B2} - 2}{N_{A2} f_{A2} (f_{B2} - 1)}$$

Les deux points n'étant pas trop éloignés l'un de l'autre et situés en solution suffisamment diluée pour que l'on puisse considérer comme justifiées les hypothèses qui nous ont conduits à l'établissement des formules proposées, on peut alors considérer que K_1 et K_2 ont des valeurs identiques pour les deux points.

Posons :

$$\begin{aligned} N_{A1} f_{A1} &= X_1 & 1 - N_{B1} f_{B1} &= A & (f_{B1} - 1)^{1/2} &= B \\ N_{A2} f_{A2} &= X_2 & 1 - N_{B2} f_{B2} &= A' & (f_{B2} - 1)^{1/2} &= B' \end{aligned}$$

On peut alors écrire les deux équations suivantes :

$$\begin{aligned} (A - X_1)/BX_1 &= (A' - X_2)/B'X_2 \\ (X_1 - A + B^2)/B^2 X_1 &= (X_2 - A' + B'^2)/B'^2 X_2 \end{aligned}$$

et leur résolution donne :

$$X_1 = \frac{1}{B' - B} \left(AB' - A'B \frac{A + BB'}{A' + BB'} \right) \quad [14]$$

$$X_2 = \frac{A'B}{\frac{AB'}{X_1} - (B' - B)} \quad [15]$$

Si les coefficients d'activité s'expriment en fonction des tensions de vapeur, les termes A et B ont les valeurs respectives suivantes :

$$A = \frac{(P_0 - P)}{P_0} \quad B = \sqrt{\frac{(P - P_0 N_B)}{P_0 N_B}}$$

Nous avons vérifié ce mode de détermination des coefficients d'activité avec les résultats expérimentaux de M^{lle} J. CHEVALLEY (52) relatifs au mélange phénol-tétrachlorure de carbone d'abord à 50° C, puis à 45° C et constaté la très bonne précision des résultats (tableau III). La valeur de f_A obtenue pour une concentration déterminée ne dépend pratiquement pas du point auquel on l'associe et sa variation est insignifiante du moins jusqu'à 30 % en fraction molaire de phénol comme en témoigne le tableau III a.

TABLEAU III a
Détermination de f_A Système phénol- CCl_4 , 50° C

	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
0,02				0,458	0,414	0,347	0,298	0,225	0,177	0,151	0,133	0,121	0,111
0,03					0,420	0,352	0,303	0,227	0,181	0,153	0,135	0,122	0,111
0,04						0,351	0,303	0,227	0,181	0,153	0,134	0,121	0,110
0,05	0,680					0,351	0,304	0,227	0,182	0,153	0,133	0,119	0,108
0,06	0,681	0,596					0,304	0,227	0,183	0,152	0,132	0,118	
0,08	0,681	0,596	0,521	0,463				0,229	0,186	0,154	0,132	0,115	
0,10	0,682	0,597	0,523	0,467	0,422			0,224	0,185	0,150	0,128	0,110	
0,15	0,682	0,596	0,522	0,465	0,420	0,355	0,298						
0,20	0,683	0,598	0,525	0,469	0,425	0,362	0,296						
0,25	0,682	0,596	0,522	0,465	0,419	0,354	0,296	0,225					
0,30	0,680	0,593	0,517	0,459	0,412	0,344	0,287	0,206					
0,35	0,677	0,589	0,512	0,452	0,403								
0,40	0,677	0,587	0,509	0,448									
f_A DUHEM-MARGULÈS	0,682	0,591	0,518	0,462	0,417	0,350	0,301	0,225	0,180	0,152	0,133	0,119	0,108

TABLEAU IV a
Détermination de f_A Système phénol-CCl₄ 45° C

0	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08	0,10	0,15	0,20	0,25	0,30	0,35
0,02			0,502	0,446	0,401	0,333	0,286	0,216	0,170	0,142	0,124	0,111
0,03	0,674			0,450	0,404	0,337	0,291	0,217	0,172	0,144	0,125	0,111
0,04	0,675	0,583			0,399	0,335	0,288	0,216	0,171	0,143	0,124	0,110
0,05	0,673	0,579	0,499			0,334	0,287	0,213	0,171	0,143	0,124	0,109
0,06	0,674	0,582	0,504	0,445			0,294	0,215	0,174	0,145	0,125	0,110
0,08	0,674	0,584	0,505	0,447	0,412				0,172	0,144	0,123	
0,10	0,672	0,578	0,500	0,439	0,399	0,320			0,172	0,144	0,122	
0,15	0,675	0,582	0,505	0,448	0,410	0,338	0,290					
0,20	0,675	0,582	0,506	0,448	0,410	0,338	0,289					
0,25	0,674	0,580	0,502	0,443	0,404	0,331	0,281					
0,30	0,673	0,578	0,500	0,440	0,400							
0,35												
f_A DUHEM-MARGULÈS	0,674	0,578	0,504	0,446	0,403	0,335	0,288	0,216	0,171	0,143	0,124	0,111

Dans ce tableau, la première ligne horizontale représente les différentes concentrations en fraction molaire de phénol ; la première ligne verticale représente les concentrations de phénol auxquelles on associe les points de la première ligne horizontale. Dans les colonnes suivantes, on lit les différentes valeurs de f_A qui en résultent.

Ainsi, si l'on associe les fractions molaires de phénol :

$N_A = 0,02$ et $N_A = 0,06$	f_A correspondant à $N_A = 0,02$ est	0,681
-	0,08	- - 0,681
-	0,10	- - 0,682
-	0,15	- - 0,682
-	0,20	- - 0,6825
-	0,25	- - 0,682
-	0,30	- - 0,680
-	0,35	- - 0,677
-	0,40	- - 0,677

Nous avons opéré de même avec les différentes concentrations et pour chacune d'entre elles, la valeur de f_A est remarquablement constante quel que soit le point auquel on l'associe (à condition toutefois que les concentrations envisagées ne soient pas trop élevées).

Malgré la constance de f_A , nous avons tenu à vérifier nos résultats en déterminant f_A par intégration graphique de la relation de DUHEM-MARGULES, la valeur de f_A correspondant au premier point expérimental $N_A = 0,02$ étant admise égale à 0,682 (puisque nous avons montré que l'application de cette relation ne permet pas de le déterminer). Nous avons noté dans la dernière ligne du tableau III a les valeurs de f_A qui résultent de l'intégration graphique. La concordance est excellente et l'erreur maximale que l'on peut constater atteint rarement 1/50. Nous avons fait des calculs identiques avec les résultats expérimentaux de M^{lle} J. CHEVALLEY à 45° C (tableaux IV et IV a).

TABLEAU III — Résumé des résultats phénol- CCl_4 50° C

N_A	P_B	f_B	f_A	α	$\sqrt{\frac{1}{f_B - 1}}$	$1/N_A f_A$
0	311,6	1	1	1		
0,02	306,5	1,0037	0,682	0,680	16,45	73,3
0,03	304,5	1,0074	0,596	0,591	11,6	55,9
0,04	302,8	1,0122	0,522	0,515	9,03	47,9
0,05	301,3	1,0178	0,465	0,457	7,5	43
0,06	299,9	1,0239	0,420	0,410	6,47	39,7
0,08	297,4	1,0374	0,352	0,339	5,17	35,5
0,10	295,3	1,0530	0,301	0,286	4,34	33,2
0,15	290,5	1,0968	0,225	0,205	3,21	29,6
0,20	286,7	1,1492	0,181	0,157	2,58	27,6
0,25	282,3	1,2078	0,152	0,126	2,19	26,3
0,30	277,5	1,2722	0,133	0,105	1,91	25,06
0,35	272	1,3415	0,119	0,088	1,71	24
0,40	266,7	1,4256	0,108	0,076	1,53	23,15

La courbe représentative de la fonction $1/N_A f_A = f(1/(f_B - 1)^{1/2})$ se présente sous la forme d'une droite dont l'ordonnée à l'origine a pour valeur 19,2 et le carré du coefficient angulaire $(3,16)^2 \approx 10$, soit :

$$K_1 = 10$$

$$K_2 = 19,2$$

(courbe n° 3)

TABLEAU IV — Résumé des résultats Phénol- CCl_4 45° C

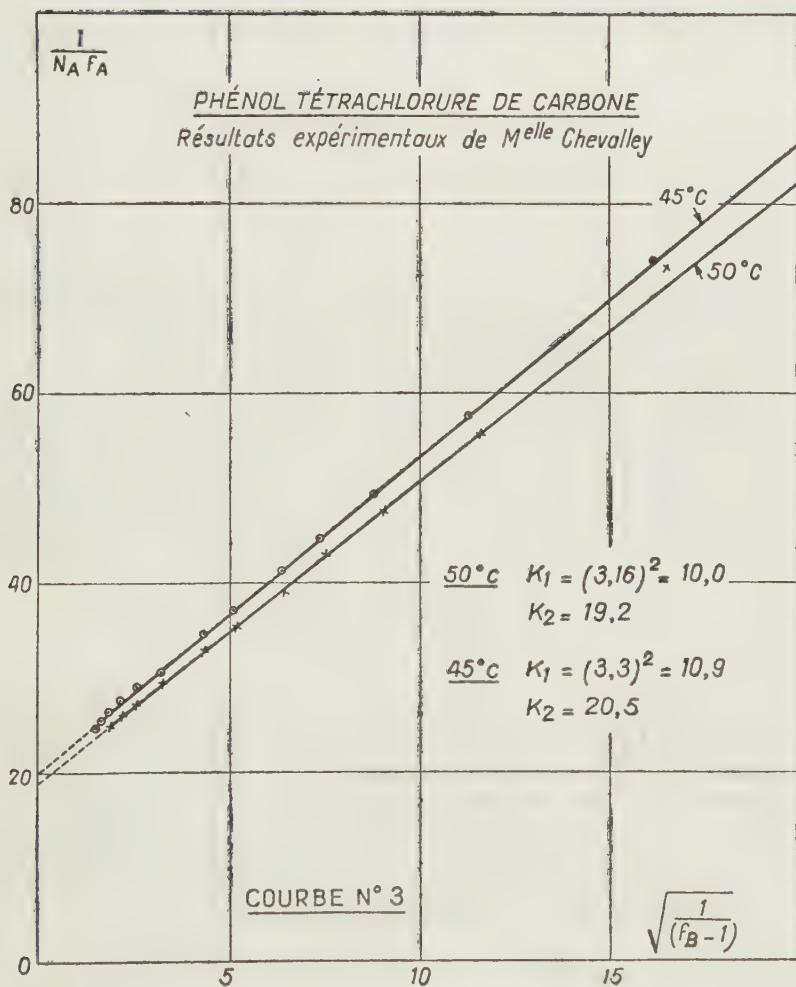
N_A	p_B	f_B	f_A	α	$1/N_A f_A$	$(f_B - 1)^{1/2}$
0	258,7	1	1	1		
0,02	254,5	1,0038	0,674	0,671	74,18	16,16
0,03	252,9	1,0078	0,578	0,573	57,7	11,3
0,04	251,6	1,0128	0,504	0,497	49,64	8,81
0,05	250,35	1,0186	0,446	0,438	44,82	7,32
0,06	249,2	1,0247	0,403	0,393	41,39	6,36
0,08	247,3	1,0390	0,335	0,322	37,31	5,06
0,10	245,6	1,0548	0,288	0,273	34,77	4,27
0,15	241,5	1,0982	0,216	0,196	30,92	3,19
0,20	238,65	1,1531	0,171	0,148	29,24	2,55
0,25	235,6	1,2143	0,143	0,118	27,95	2,16
0,30	232,1	1,2817	0,124	0,097	26,8	1,88
0,35	227,8	1,3547	0,111	0,082	25,7	1,68
0,40	222,8	1,4354	0,101	0,070	24,8	1,52

La courbe représentative de la fonction $1/N_A f_A = f(1/(f_B - 1)^{1/2})$ (courbe n° 3) a l'aspect d'une droite dont l'ordonnée à l'origine a pour valeur 20,4 et le coefficient angulaire $(3,3)^2$. Autrement dit :

$$K_1 = 10,9$$

$$K_2 = 20,4$$

Bien que le phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone ait été présenté par MECKE et KEMPTER (38) puis confirmé par SAROLÉA et MATHOT (35) comme un corps ayant une seule constante d'association, il semble qu'aux températures de 45 et 50° C, il y ait existence de deux constantes d'association différentes. C'est pourquoi nous avons voulu poursuivre cette étude aux températures de 25, 30 et 35° C.



CHAPITRE III

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Elle a pour but la vérification de la partie théorique, c'est-à-dire la détermination, à différentes températures, des coefficients d'activité de mélanges binaires par les mesures de tension de vapeur.

Notre étude portant sur les phénols dont la tension de vapeur est très faible, nous avons jugé préférable d'utiliser la méthode statique qui consiste à mesurer la pression de vapeur totale de la solution en équilibre avec sa vapeur à une température fixe bien déterminée. PRIGOGINE (26) avait d'ailleurs préconisé l'utilisation de cette méthode dans ce cas particulièrement privilégié. BONO (27), CARDINAUD (53) et AZIMI-POUR (56) firent de même.

APPAREILLAGE

Description.

L'appareil utilisé diffère très peu de celui décrit par BONO (27). Il comporte deux parties distinctes : l'une sert au remplissage des ampoules de solvant et de soluté, l'autre à la préparation des tensimètres (fig. 3).

Notons également une partie génératrice de vide comportant une pompe à palette et une pompe à vapeur de mercure, l'ensemble étant capable d'assurer un vide de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} mm de mercure que l'on évalue à l'aide d'une jauge de MACLEOD. Plusieurs pièges à air liquide et une jauge de KNUDSEN complètent l'appareillage.

Remplissage des ampoules.

L'ampoule A a été conçue pour pouvoir s'adapter directement à la colonne de distillation sous vide où elle sert de collecteur, ceci afin d'éviter tout transvasement et par suite tout contact entre la substance souvent très hygroscopique (puisque nous étudions les phénols) et l'atmosphère ambiante.

Des distillations successives sous vide sont réalisées par le déplacement des pièges à air liquide et amènent le produit de A en B où se trouvent les

ampoules vides tarées, la pointe effilée tournée vers le bas ; elles permettent un excellent dégazage de la substance en même temps qu'elles en garantissent sa pureté.

Lorsqu'il y a en C suffisamment de produit, on arrête le pompage, le piège à air liquide est retiré et l'on attend que le solide fonde. Le robinet R_1 est ouvert afin de permettre une entrée d'air préalablement desséché sur silicagel, le liquide emplît alors les ampoules que l'on scelle au chalumeau.

Préparation des tensimètres.

Nous avons utilisé des manomètres à concentration progressive, identiques à ceux préconisés par CARDINAUD (53) afin que l'erreur due au solvant reste la même à plusieurs concentrations. Nous avons donc fixé sur le réservoir du manomètre plusieurs branches latérales contenant les ampoules de soluté, pointe tournée vers le bas, et maintenues en place par un étranglement ; ces tubes sont scellés le plus près possible des ampoules de soluté sans toutefois les faire éclater (ceci afin de diminuer au maximum le volume mort de l'ensemble) et le tensimètre est soudé en D sur la rampe de l'appareil. L'ensemble est mis sous vide au moins 24 heures avant le début de la manipulation afin d'en vérifier sa totale étanchéité et l'absence de fuites.

Le vide réalisé atteignant 10^{-5} mm de mercure, on distille lentement dans le tube manométrique le mercure contenu dans le ballon E. Cette distillation terminée, l'ampoule de solvant F est congelée par un piège à air liquide et cassée à l'aide d'un marteau magnétique, le système est alors ouvert quelques secondes sur le réservoir à vide afin d'évacuer l'air qui aurait pu s'introduire dans l'ampoule de solvant lors du scellement de cette ampoule. Le piège à air liquide est déplacé sous le réservoir du manomètre afin de permettre le transfert de la totalité du solvant de F en D'. Lorsque l'opération est terminée, le manomètre est détaché de la rampe et porté au thermostat maintenant la température au 1/100 de degré près.

Une telle précision est en effet nécessaire si l'on considère que la tension de vapeur du tétrachlorure de carbone par exemple, passe de 114,5 mm à 175 mm lorsque la température varie de 25° C à 35° C ; ce qui représente 6/100 mm pour un écart de 1/100 de degré.

Les lectures de pression sont effectuées à l'aide d'un cathétomètre permettant d'apprécier 0,01 mm ; elles ne peuvent être faites que lorsque les solutions ont atteint leur équilibre, ce qui nécessite un minimum de une heure pour chaque mesure.

On réalise les concentrations progressives en faisant éclater une à une, à l'aide d'une flamme, les différentes ampoules de soluté dont le poids est connu avec précision. Au cours de cette opération, on maintient dans l'air liquide le réservoir du manomètre afin que la tension de vapeur du solvant soit négligeable.

La manipulation des tensimètres est extrêmement délicate, il faut éviter au mercure de brusques dénivellations par un changement brutal de température car il risque alors d'emprisonner des quantités notables

de vapeur, ce qui fausse totalement les mesures. Il est même nécessaire, de temps en temps, de passer avec précaution une légère flamme sur la partie de mercure en contact avec la vapeur afin de faciliter le départ des bulles qui s'y trouvent.

Corrections.

La composition de la phase liquide doit être corrigée en tenant compte de la vaporisation des constituants. Etant donné la faible tension de vapeur du soluté, on peut considérer, sans erreur appréciable, que la vapeur du solvant occupe seule le volume du tensimètre. On réduit celui-ci au minimum (il ne dépasse jamais 40 cm³), de sorte qu'il en résulte une correction pratiquement négligeable lorsque l'on utilise une quantité suffisamment grande de solvant. C'est d'ailleurs la conclusion de D. BONO (27) qui avait fait par réfractométrie l'analyse de la phase liquide.

Correction de zéro.

Avant de placer le tensimètre préparé dans le thermostat, il faut d'abord noter si les niveaux du mercure sont les mêmes dans les deux branches du tube manométrique, le piège à air liquide étant maintenu sous le réservoir, il faut tenir compte, dans nos mesures, de cette différence éventuelle. Cette correction de zéro doit également être faite après rupture de chaque ampoule de soluté car elle permet d'apprécier l'air qui aurait pu s'y introduire lors de son scellement ; elle doit toujours être faible et ne pas dépasser quelques dixièmes de millimètre de mercure pour la dernière ampoule de soluté.

Autres corrections.

Selon DESMYTER (54), il faut encore considérer les erreurs inhérentes à l'échelle du cathétomètre et celles se rapportant au mercure du manomètre.

Les premières sont de l'ordre de 1/1 000 mm et nous n'en avons pas tenu compte.

Quant aux secondes, elles se résument principalement à la dilatation thermique du mercure et à l'effet de gravité ; il est indispensable de les considérer quand on travaille à température assez élevée. Ainsi, pour le tétrachlorure de carbone à 35° C, la correction due à la dilatation thermique du mercure atteint presque un millimètre de mercure.

Précision globale des résultats.

Des expériences répétées montrent qu'il est difficile d'obtenir une précision supérieure à 0,2 mm de mercure, quelle que soit la pression mesurée, mais cette dernière étant au minimum de l'ordre de 100 mm, l'erreur relative est assez faible.

Interprétation des résultats.

Le soluté ayant une tension de vapeur négligeable par rapport à celle du solvant, nous avons assimilé la pression partielle du solvant à la pression totale mesurée (hypothèses également faites par D. BONO (27) et CARDINAUD (53)). Il en résulte que le coefficient d'activité du solvant est donné par la relation suivante :

$$f_B = P/P_0 N_B$$

P : pression mesurée corrigée.

SYSTÈME PHÉNOL-TÉTACHLORURE DE CARBONE

Nous avons fait les mesures de tension de vapeur des mélanges de phénol et tétrachlorure de carbone à 25, 30 et 35° C.

Critère de pureté des corps employés.

a) *Le tétrachlorure de carbone utilisé* est un produit R.P., il a été soigneusement rectifié et nous n'avons utilisé que la partie distillant à température fixe. Cette température ramenée à la pression normale de 760 mm de mercure était de 76,7° C. Cette valeur concorde avec celles trouvées dans la littérature, qui voisinent toutes avec ce chiffre :

76,687° C	: ZMACZYNSKY (1936),
76,7	: LACOS et MENZES (1937), REX (1906), EFTRING (1938),
76,72	: HOEPPENER et ANTROPOFF (1930-1931),
76,74	: THORPE (1880),
76,75	: TITANI (1927), YOUNG (1910) et STULL (1937),
76,70	: DESMYTER (1950).

Le dosage éventuel de l'eau par la méthode FISCHER (51) a révélé qu'il en contenait moins de 10^{-4} ; cette valeur correspond à la sensibilité limite de l'appareil. Cette question est très importante pour les études ultérieures sur l'association.

Les valeurs trouvées pour la tension de vapeur du corps pur concordent avec celles données dans la littérature. Ce sont :

— à 25° C : 114,9 mm ; références :	LONGE 114,5 mm,
	WOOD 114,9 mm,
— à 30° C : 142,6 mm ;	LONGE 143 mm,
	YOUNG 139,6 mm,
	REX 141 mm,
— à 35° C : 175 mm ;	LONGE 176,2 mm,
	SCHREINEMAKERS 174 mm

b) *Le phénol utilisé* est un produit R.P. Prolabo soigneusement distillé sous vide avant son utilisation, seul, le cœur distillant à la température absolument constante de 56,4° C sous une pression de 3 mm a été recueilli ; le collecteur étant conçu pour s'adapter directement sur la rampe de remplissage des ampoules de l'appareil de tensimétrie, il n'y a eu aucun contact avec l'atmosphère, ce qui est indispensable lorsque l'on utilise un produit aussi hygroscopique que le phénol.

La température de fusion a été trouvée égale à 40,90° C $\pm$ 0,05 ce qui correspond à un produit de grande pureté, les études de purification et de pureté des corps faites par P. DELVALLE (55) attribuant au phénol pur une température de fusion de 40,95° C $\pm$ 0,1.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Rappelons la définition des termes utilisés dans le tableau V :

N_A : fraction molaire de soluté, autrement dit le rapport du nombre de molécules de soluté au nombre total de molécules contenues dans la solution considérée,

$P_0 N_B$: produit de la fraction molaire du solvant N_B par sa tension de vapeur à l'état pur P_0 ; il représente la valeur qu'aurait la tension de vapeur de la solution si elle était parfaite et suivait la loi de **RAOULT**,

P_{exp} : pression expérimentale, les corrections nécessaires ayant été apportées aux mesures ;

f_B : coefficient d'activité du solvant dans la solution :

$$f_B = P_{exp}/P_0 N_B$$

Sur le tableau V, nous avons également indiqué les valeurs de K correspondant à chaque fraction molaire et obtenues en appliquant la formule [3] proposée, soit :

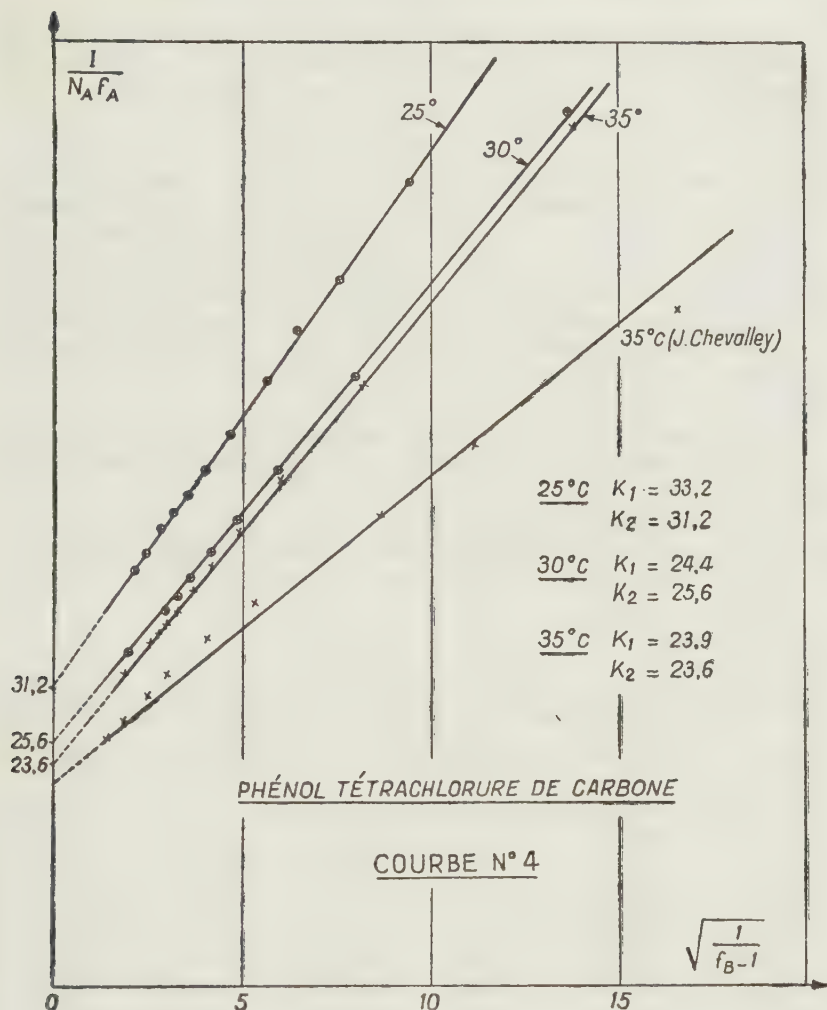
$$K = (f_B - 1)/(1 - N_B f_B)^2$$

autrement dit, en supposant que le système phénol-tétrachlorure de carbone ne présentait qu'une seule constante d'association.

TABLEAU V

Phénol - tétrachlorure de carbone 25° C

N_A	$P_0 N_B$	P_{exp}	f_B	K	$P_{calculée}$
0	114,9	114,9	1		
0,02	112,602	113,3	1,00619	31,5	113,3
0,04	110,304	112,2	1,01719	31,1	112,2
0,06	108,006	111,3	1,03049	31	111,31
0,08	106,708	110,5	1,04533	30,8	110,53
0,10	103,41	109,8	1,06179	31,3	109,8
0,12	101,112	109,1	1,0790	31,5	109,13
0,14	98,814	108,5	1,0980	31,6	108,5
0,16	96,516	107,9	1,1179	31,7	107,88
0,18	94,218	107,3	1,1388	31,7	107,28
0,20	91,92	106,6	1,1597	30,6	106,7
0,22	89,622	106,1	1,1858	31,3	106,12
0,24	87,324	105,5	1,2081	31,1	105,55
0,26	85,026	105	1,2349	31,6	104,98
0,28	82,728	104,5	1,2631	32,1	104,42
0,30	80,43	103,9	1,2918	31,5	103,9
0,34	75,834	102,8	1,3556	32	102,71
0,36	73,536	102,2	1,3898	31,9	102,13
0,40	68,94	100,9	1,4635	31,2	100,95
0,44	64,344	99,4	1,5448	29,95	99,7
0,50	57,45	96,4	1,6779	26,1	97,4
0,60	45,96	89,6	1,9495	19,6	94
0,70	34,47	79,6	2,3092	13,9	89,1



Les résultats obtenus montrent que K est sensiblement constant jusqu'à une fraction molaire de 0,4 en phénol et d'une valeur approximative de 31,5.

Connaissant K , la formule [4] proposée permet de déterminer la pression théorique que l'on aurait dû obtenir si les hypothèses utilisées étaient justifiées soit :

$$P = P_0 \frac{(1 + 2 KN_B - (1 + 4 KN_A N_B)^{1/2})}{2 KN_B}$$

Dans le cas présent, nous constatons que la courbe expérimentale et la courbe calculée sont pratiquement confondues jusqu'à une fraction molaire de 0,4 en phénol.

Il semble donc qu'à la température de 25° C envisagée, une seule constante régit les divers équilibres d'association. Nous avons voulu toutefois traiter ce cas particulier comme un cas général mettant en jeu deux constantes d'association.

Comme nous l'avons exposé précédemment, les formules [10] et [11] nous ont permis de déterminer f_A correspondant au premier point expérimental, les valeurs suivantes ont été obtenues par intégration graphique de la relation de DUHEM-MARGULES selon la méthode des trapèzes décrite plus haut. Nous avons également tenu à les comparer à celles obtenues directement en application des formules [10] et [11] (association de la première valeur 2 % avec chacune des suivantes).

Les résultats sont résumés dans le tableau VI où nous trouvons également les valeurs de α , coefficient d'association du phénol en solution dans le tétrachlorure de carbone à 25° C.

Nous constatons une très bonne concordance entre les valeurs de f_A obtenues par intégration graphique et par application des formules proposées.

Si nous traçons la courbe $1/N_A f_A = f[(f_B - 1)^{-1,2}]$ elle se présente sous la forme d'une droite (courbe n° 4) dont l'ordonnée à l'origine : $K_2 = 31,2$ et le carré du coefficient angulaire $K_1 = (5,76)^2 = 33,2$.

TABLEAU VI

N_A	f_A DUHEM	f_A formule proposée	$\frac{1}{N_A f_A}$	$(f_B - 1)^{-1/2}$	α
0					
0,02		0,479	104,4	12,7	0,476
0,04	0,333	0,332	75	7,6	0,327
0,06	0,259	0,260	64,3	5,7	0,251
0,08	0,214	0,215	58,5	4,7	0,204
0,10	0,182	0,183	54,8	4	0,172
0,12	0,160	0,161	52	3,56	0,148
0,14	0,142	0,143	50,14	3,2	0,130
0,16	0,129	0,129	48,5	2,9	0,115
0,18	0,118	0,118	47,2	2,68	0,103
0,20	0,109	0,109	45,9	2,5	0,094
0,24	0,094	0,095	44,25	2,19	0,078
0,26	0,088	0,088	43,6	2,06	0,071
0,28	0,083	0,083	43,05	1,95	0,066
0,30	0,078	0,079	42,45	1,85	0,061
0,36	0,067	0,067	41,2	1,6	0,048
0,42	0,060	0,061	39,66	1,43	0,040
0,48	0,054	0,056	38,23	1,27	0,033

Le même travail a été effectué avec les expériences réalisées à 30 et 35° C.

TABLEAU VII — *Phénol tétrachlorure de carbone 30° C*

N_A	$P_0 N_B$	P_{exp}	f_B	K	P calculée
0	142,6	142,6	1		
0,02	139,75	140,5	1,00538	24,7	140,5
0,04	136,89	139	1,01537	24,1	139,1
0,06	134,04	137,8	1,02802	24,7	137,9
0,08	131,19	136,7	1,04198	24,5	136,85
0,10	128,34	135,8	1,0581	25,5	135,85
0,12	125,49	134,8	1,0742	24,8	135
0,14	122,63	133,9	1,0918	24,6	134,1
0,16	119,73	133	1,1103	24,3	133,3
0,18	116,93	132,2	1,1305	24,5	132,5
0,20	114,08	131,4	1,1518	24,6	131,7
0,24	108,37	130,2	1,2013	26,6	130,2
0,28	102,67	128,9	1,2554	27,6	128,7
0,30	99,82	128,3	1,2853	28,3	127,9
0,34	94,11	126,8	1,3472	28,2	126,4
0,36	91,26	126	1,3806	28,0	126,05
0,40	85,56	124,2	1,4492	26,4	124
0,44	79,85	122	1,5277	25,3	122
0,46	77,00	120,8	1,5687	24,3	121,5
0,50	71,3	117,6	1,6493	21,1	119,7
0,60	57,04	108,8	1,9074	16,2	114,2

TABLEAU VIII

N_A	f_A formule proposée	f_A DUHEM- MARGULES	$(N_A f_A)^{-1}$	$(f - 1)^{-1/3}$	α
0,02	0,539		92,7	13,62	0,536
0,04	0,383	0,386	64,7	8,06	0,382
0,06	0,306	0,304	54,9	5,97	0,300
0,08	0,257	0,254	49,3	4,88	0,250
0,10	0,220	0,217	46,1	4,15	0,214
0,12	0,194	0,192	43,4	3,67	0,189
0,14	0,173	0,172	41,5	3,3	0,157
0,16	0,158	0,157	39,9	3,01	0,141
0,18	0,145	0,143	38,8	2,76	0,127
0,20	0,133	0,1325	37,8	2,56	0,115
0,24	0,114	0,114	36,6	2,23	0,095
0,28	0,099	0,100	35,6	1,97	0,080
0,30	0,094	0,094	35,2	1,87	0,073
0,34	0,085	0,085	34,4	1,7	0,063
0,40	0,075	0,075	33,1	1,5	0,052
0,50	0,068	0,065	31	1,24	0,039
0,60	0,063	0,057	29,3	1,05	0,030

La courbe calculée des tensions de vapeur a été déterminée en prenant pour K la valeur $K = 26,5$ dans l'expression [4]. La constance de K semble beaucoup plus approximative qu'à 25° C puisque les écarts constatés atteignent 10 %, c'est pourquoi nous avons appliqué la méthode générale.

Les formules [10] et [11] donnent 0,539 comme valeur de f_A correspondant au premier point expérimental 2 % ; nous avons donc adopté cette valeur comme point de départ de l'intégration de DUHEM-MARGULES. Dans une colonne précédente, nous portons les valeurs de f_A que les formules [10] et [11] donnent pour les divers points associés au premier.

$(N_A f_A)^{-1}$ est fonction linéaire de $(f_B - 1)^{-1/2}$; l'ordonnée à l'origine de la droite représentative (courbe n° 4) a pour valeur 25,6, le carré du coefficient angulaire, 24,4 soit :

$$K_1 = 24,4 \quad K_2 = 25,6$$

TABLEAU IX

Phénol - tétrachlorure de carbone 35° C

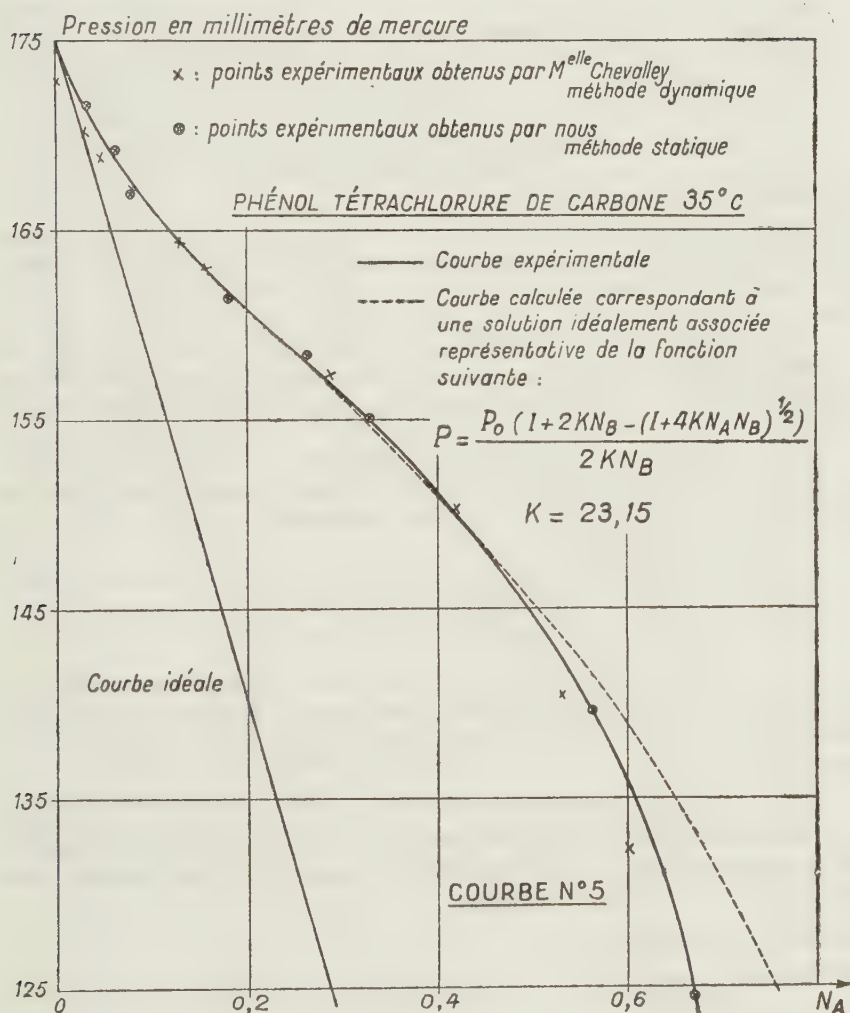
N_A	P_{exp}	f_B	K	α
0	175	1		1
0,02	172,4	1,0052	23,7	0,552 $\pm$ 0,005
0,04	170,5	1,0148	22,5	0,391 $\pm$ 0,004
0,06	169	1,0273	23,3	0,304 $\pm$ 0,003
0,08	167,6	1,0410	22,9	0,252 $\pm$ 0,002
0,10	166,3	1,0558	23,1	0,215 $\pm$ 0,002
0,12	165,1	1,0721	22,5	0,187 $\pm$ 0,002
0,14	163,9	1,0890	22,1	0,165 $\pm$ 0,0015
0,16	162,8	1,1074	22,6	0,148 $\pm$ 0,001
0,18	161,9	1,1282	22,9	0,133 $\pm$ 0,001
0,20	160,8	1,1483	22,5	0,121 $\pm$ 0,001
0,22	160	1,1721	23,4	0,110 $\pm$ 0,001
0,24	159	1,1955	23,4	0,101 $\pm$ 0,001
0,26	158,2	1,2216	24	0,093 $\pm$ 0,001
0,28	157,2	1,2476	23,9	0,086 $\pm$ 0,001
0,30	156,2	1,2751	23,8	0,0795 $\pm$ 0,0005
0,34	154,2	1,3350	23,7	0,069 $\pm$ 0,0005
0,36	153,1	1,3670	23,4	0,065 $\pm$ 0,0005
0,40	151	1,4381	23,3	0,057 $\pm$ 0,0005
0,44	148,5	1,5153	22,5	0,050 $\pm$ 0,0005
0,50	145	1,6570	22,4	0,041 $\pm$ 0,0005
0,60	135,5	1,9357	18,4	0,032 $\pm$ 0,0005

Pour obtenir K avec une meilleure précision, il est préférable de tracer la courbe $f_B - 1 = f [(1 - N_B f_B)^2]$ qui est une droite passant par l'origine dont le coefficient angulaire a pour valeur $\sqrt{K}$. Dans le cas présent, $K = 23,15$.

L'emploi de la méthode générale à deux constantes donne des résultats sensiblement identiques et le tracé de la courbe $1/N_A f_A = f[(f_B - 1)^{-1/2}]$ (courbe n° 4) montre pour K_2 la valeur 23,6 et pour K_1 : 23,9.

Notons toutefois que les valeurs de α obtenues par les deux méthodes sont légèrement différentes ; la valeur de f_A correspondant au premier point $N_A = 0,02$ étant 0,557 si l'on considère une seule constante et 0,547 si l'on en considère deux ; malgré tout l'écart ne dépasse pas 1/100.

Nous avons tracé en même temps que notre courbe expérimentale (courbe n° 5), la courbe calculée à partir d'une valeur de $K = 23,15$ et conformément à la relation [4], les écarts avec notre courbe expérimentale n'apparaissent qu'aux concentrations supérieures à 45 % en fraction molaire de phénol.



Nous avons mentionné également sur la courbe n° 5, de pression de vapeur totale de la solution phénol- CCl_4 à 35° C, les résultats obtenus par M^{lle} CHEVALLEY (52) en méthode dynamique ; nous faisons les constatations suivantes : les résultats concordent pour des concentrations comprises entre 8 et 50 % en fraction molaire de phénol, ils diffèrent pour le corps pur et les solutions très diluées où les valeurs obtenues par la méthode dynamique sont toujours inférieures à celles données par la méthode statique. Il en est de même pour les solutions très concentrées.

Ces différences se traduisent par l'obtention par nous d'un coefficient d'association moins élevé (5 à 10 % compte tenu des erreurs expérimentales). En ce qui concerne les constantes d'association, nous avons tracé la courbe $1/N_A f_A = f[(f_B - 1)^{-1/2}]$, f_A et f_B étant les valeurs citées par M^{lle} CHEVALLEY pour ce système. Jusqu'à une fraction molaire de 40 % de phénol, cette courbe peut être assimilée à une droite dont l'ordonnée à l'origine a pour valeur $22,8 \pm 0,8$ et le carré du coefficient angulaire $10,5 \pm 1$ (courbe n° 4).

Autrement dit, la constante K_2 est sensiblement identique à celle que nous avons trouvée, tandis que K_1 est pratiquement indépendant de la température puisque ses valeurs à 45, 50 et 35° C déduites des résultats expérimentaux de M^{lle} CHEVALLEY sont approximativement les mêmes. Nos résultats au contraire sont convenablement représentés avec une seule et même constante pour régir les divers équilibres d'association aux températures de 25, 30 et 35° C.

Les courbes n° 6 de variation du coefficient d'association α avec la concentration aux différentes températures montrent la dissociation de la substance avec l'élévation de température et l'accroissement de la dilution.

Nous avons tenté de déterminer la chaleur d'association du phénol dans le tétrachlorure de carbone en admettant toutefois que la loi de VAN'T HOFF soit applicable à ce cas particulier.

Soit l'équation générale :

$$\frac{d \text{Log } K}{dT} = - \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Dans un domaine de température restreint et dans la mesure où les chaleurs spécifiques des différents complexes sont voisines, on peut considérer que ΔH , chaleur d'association des divers complexes, est constant, d'où :

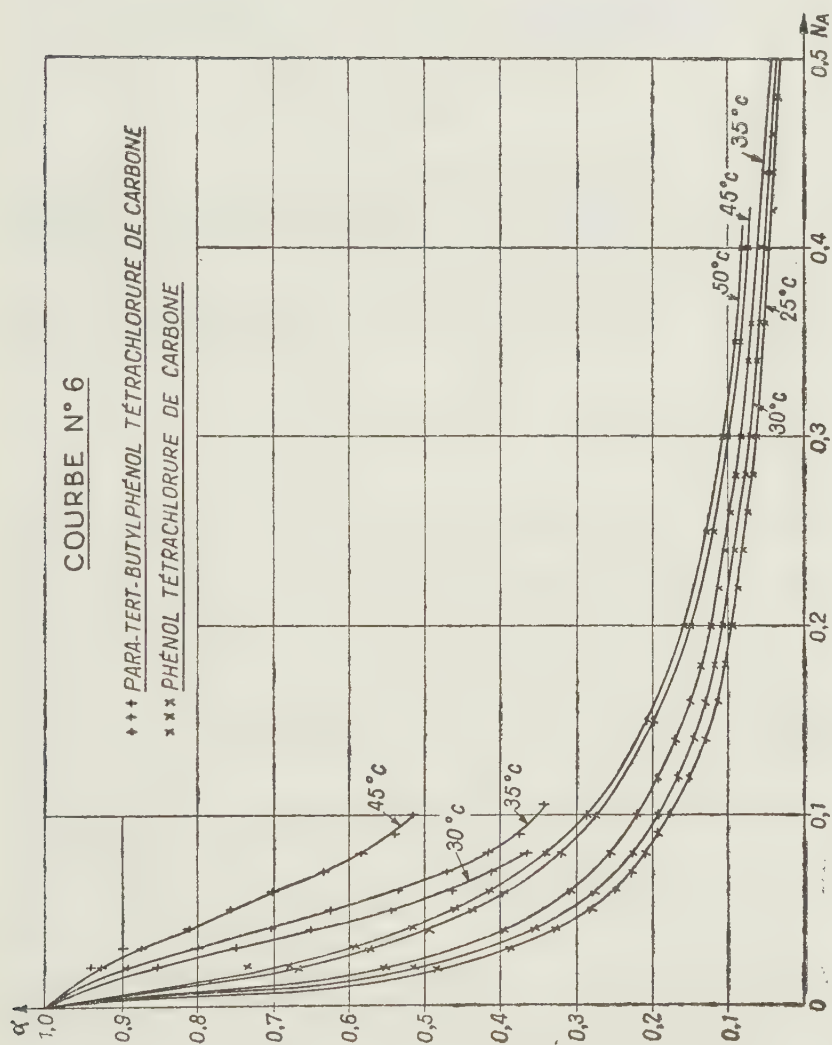
$$\text{Log } K = \Delta H/RT + C$$

Pour déterminer ΔH , il suffit donc de tracer la courbe représentative de la fonction $\text{Log } K = f(1/T)$. Théoriquement on devrait obtenir une droite.

Résumé des résultats.

25° C : $K_1 = 33,2$

$K_2 = 31,2$



$$30^{\circ} \text{ C} : K_1 = 24,4$$

$$K_2 = 25,6$$

$$35^{\circ} \text{ C} : K_1 = 23,9$$

$$K_2 = 23,6$$

$$K_1 = 10,5 \pm 1$$

$$K_2 = 22,8 \pm 0,8$$

$$45^{\circ} \text{ C} : K_1 = 10,9$$

$$K_2 = 20,5$$

$$50^{\circ} \text{ C} : K_1 = 10$$

$$K_2 = 19,2$$

} avec les résultats de
M^{lle} CHEVALLEY

En ce qui concerne K_1 , la loi de VAN'T HOFF n'est pas suivie alors qu'elle semble l'être pour K_2 . Il en résulterait une chaleur d'association approximative de 2 800 calories, mais cette détermination n'a pas été vérifiée expérimentalement.

SYSTÈME PARA-TERT-BUTYLPHÉNOL TÉTACHLORURE DE CARBONE

Ce système a été étudié spectroscopiquement par COGGESHALL et SAÏER (16) mais nous n'avons relevé aucune mesure tonométrique ; c'est pourquoi il nous a paru intéressant d'étudier sa courbe de tension de vapeur.

Ce phénol étant particulièrement lourd et encombré, l'étude de l'association de ses solutions dans le solvant neutre qu'est le tétrachlorure de carbone pouvait présenter quelque intérêt.

PRÉPARATION DU PARA-TERT-BUTYLPHÉNOL

Pour introduire une chaîne dans un phénol, plusieurs méthodes s'offrent à nous.

1. Faire agir sur ce phénol soit un carbure éthylénique, soit un halogénure d'alcoyle.

2. Condenser directement alcool et phénol en présence de déshydratant.

On pourrait ajouter accessoirement la préparation directe d'éthers mixtes suivie de leur isomérisation, mais cette méthode n'étant pas très satisfaisante, nous ne la développerons pas.

La nature des catalyseurs utilisés est extrêmement variable. Ainsi, pourrions-nous employer :

1. *Le chlorure ferrique* (57). — Ajouté au phénol et à l'alcool butylique tertiaire, il permet d'obtenir le para-tert-butylphénol avec un rendement de 70 à 95 %.

2. *Le chlorure d'aluminium anhydre*. — Il catalyse l'action sur le phénol soit d'un polyisobutylène (58 et 59) à une température de 110-190° C, soit du chlorure de tertiobutyle (60), soit encore de l'alcool butylique tertiaire (61). Dans tous les cas, on obtient principalement du para-tert-butylphénol, mais de nombreuses réactions secondaires en diminuent le rendement.

3. *L'acide fluorhydrique* (62). — Il a également été utilisé comme agent de condensation, le di-isobutylène étant ajouté au phénol dissous dans une quantité appréciable de tétrachlorure de carbone.

4. *Un composé oxygéné du bore* (63 et 64), tel que l'acide borique ou un autre composé de formule générale ROOC-COOR.

5. *L'acide phosphorique et le trifluorure de bore* (65). — Le catalyseur est alors préparé en saturant l'acide phosphorique par le trifluorure de bore. Phénol et catalyseur sont suspendus dans un grand volume de paraffine et l'oléfine est ajoutée en agitant, mais la concentration doit rester basse (inférieure à 5 %) pour empêcher les réactions secondaires.

Le para-tert-butylphénol peut être obtenu avec un rendement de 80 %, mais la quantité de solvant utilisé dans cette méthode est vraiment trop considérable.

6. *L'acide phosphorique* peut également être utilisé seul (66) à 100° C ; il donne du para-tert-butylphénol avec un rendement de 40 %.

7. *L'anhydride fluosulfurique* (67). — Le chauffage du phénol avec l'isobutylène à une température inférieure à 50° C en présence de SO₂FH et dans un solvant inerte donne, après 4 heures d'agitation, 2,5 % d'ortho-tert-butylphénol et 84 % de para-tert-butylphénol.

8. *L'acide sulfurique concentré*. — C'est certainement le catalyseur le plus couramment utilisé car il se révèle toujours efficace, que l'on fasse agir sur le phénol de l'alcool butylique tertiaire (68 et 69), de l'isobutylène (70, 71, 72, 73 et 74) ou du di-isobutylène (75), et ceci, sur une échelle très étendue de durée, de concentration et de température, à condition toutefois que celle-ci ne soit pas trop élevée.

L'étude bibliographique précédente nous a incité à réaliser l'isobutylation du phénol par barbotage d'isobutylène sec dans le phénol fondu en présence d'acide sulfurique (3 % en poids) à 80° C.

L'opération devant s'effectuer en milieu aussi anhydre que possible, nous avons jugé préférable de remplacer l'acide sulfurique par de l'oléum.

a) *Préparation de l'isobutylène.*

L'isobutylène est obtenu par déshydratation de l'alcool isobutylique tertiaire à haute température en présence de catalyseur.

Pratiquement, le catalyseur le plus utilisé est l'alumine activée à 300° C environ ; son emploi a été préconisé en Suède (76) dans la fabrication semi-industrielle du caoutchouc synthétique à base d'isobutylène, en U.R.S.S. (77) dans une installation de polymérisation de l'isobutylène et aux U.S.A. (78). Le rendement qui est de 96 % lorsque l'on emploie l'alcool isobutylique, atteint 99 % avec l'alcool butylique tertiaire et il ne reste vraiment que des traces d'alcool dans la couche d'eau condensée.

D'autres brevets mentionnent des méthodes utilisant l'alumine seule ou imprégnée d'acide phosphorique (80, 81 et 82) ; elles permettent d'obtenir une déshydratation de l'alcool normal suivie d'une isomérisation des produits obtenus, mais le rendement en isobutylène n'atteint que 31 à 35 %.

D'autres catalyseurs ont également été proposés ; ce sont, par exemple, le gel de silice (83), dont l'empoisonnement, paraît-il, serait moins prononcé que celui de l'alumine ; un gel d'alumine et de silice (84) ; les

kaolinites et argiles (85) ; la bentonite (86 et 87) et d'autres encore ; mais, d'après IPATIEFF (88), l'alumine est l'un des meilleurs catalyseurs pour la déshydratation des alcools et peut donner d'excellents produits en présence de faibles quantités d'eau.

En ce qui nous concerne, nous avons utilisé l'alumine activée d'Ugine (catégorie S₁) à une température de déshydratation variant de 300 à 350° C ; la durée du catalyseur n'a pas été déterminée car il était encore très actif lors de nos dernières expériences.

b) *Purification de l'isobutylène.*

L'isobutylène formé par déshydratation entraîne de la vapeur d'eau et un excès d'alcool tert-butylque, or, il doit être utilisé pur et sec. A cet effet, on dispose sur le parcours du gaz, deux pièges dans des « Dewar » remplis de glace et deux pièges à chlorure de calcium.

c) *Réaction d'isobutylation.*

Le phénol additionné de 3 % en poids d'oléum à 20 % est maintenu à 70-80° C ; une réfrigération du vase à réaction est nécessaire car la réaction est fortement exothermique et la température peut atteindre 110° C. Un agitateur électrique assure une agitation très énergique du mélange en même temps que l'on y envoie l'isobutylène aussi rapidement qu'il peut être absorbé afin de briser les bulles gazeuses et d'augmenter l'absorption ; en effet, les expériences de DAVIES et SCHULER (89) sur l'absorption des différents gaz, et en particulier de l'isobutylène, par des solutions plus ou moins diluées d'acide sulfurique, ont mis en évidence la proportionnalité entre quantité absorbée par unité de temps et pression partielle de l'oléfine, la réaction semblant se produire sur un film infiniment mince de la surface de la solution sulfurique. En considérant l'acide sulfurique comme l'agent actif de dissolution de l'isobutylène, on peut donc prévoir une accélération de la vitesse de réaction par l'augmentation de la surface de séparation des phases en présence, ce qui est réalisé grâce à une agitation énergique au niveau de l'introduction de l'isobutylène.

La fin de la réaction est signalée, d'une part, par la température décroissante du vase à réaction, d'autre part, par un compte-bulle mis en série avec le vase à réaction et dans lequel passe l'isobutylène qui ne réagit plus.

d) *Neutralisation.*

Elle se fait par une solution de carbonate de soude à 2-3 %. Après une ébullition d'une trentaine de minutes, la solution est décantée, on y ajoute une certaine quantité de benzène ou de toluène afin d'éliminer les dernières traces d'eau qu'elle peut contenir.

e) *Distillation.*

Pour séparer les différents constituants d'un mélange, on peut opérer soit par cristallisation fractionnée, soit par distillation fractionnée ; seul ce dernier moyen a d'abord été utilisé, la cristallisation fractionnée servant plutôt à purifier les produits isolés par distillation.

Pour faire une bonne distillation, il importe de réaliser un double échange de chaleur et de matière entre les phases liquide et vapeur en présence. Ce double échange se fait par contact des deux phases se déplaçant à contre-courant. Il faut donc augmenter cette surface de contact qui dépend avant tout du garnissage de la colonne. Nous avons constitué ce garnissage par des éléments de spirale.

Un fonctionnement adiabatique est également nécessaire ; il faut éviter tout échange de chaleur entre le mélange que l'on fractionne et le milieu extérieur ; afin de le réaliser, la colonne a été entourée d'un manchon de 15 cm d'épaisseur constitué de laine de verre et d'amiante, sa température étant maintenue au voisinage de la température de distillation.

Les phénols alkylés ayant des températures d'ébullition dépassant 200° C, sous la pression atmosphérique, nous avons opéré sous une pression réduite de l'ordre de 22 mm de mercure, le vide étant stabilisé par un régulateur de mercure.

Les phénols cristallisant à température supérieure à la température ambiante, nous avons dû chauffer le tube qui conduit le distillat à l'aide d'une lampe génératrice d'infrarouge.

Le para-tert-butylphénol constitue le produit principal obtenu dans ces conditions, il distille à 131° C sous 22 mm de pression ; il se forme accessoirement un peu d'ortho-tert-butylphénol distillant à 114,5° C dans les mêmes conditions.

Notons également que nous avons obtenu du para-tert-butylphénol par action du di-isobutylène sur le phénol mais le produit principal de cette réaction est alors le para-di-isobutylphénol. L'opération a été réalisée dans des conditions sensiblement identiques à celles de l'isobutylation, tant du point de vue catalyseur (oléum à 20 %) que durée, température, etc.

Le di-isobutylène utilisé est un mélange d'environ 80 % de 2-4-4-triméthylpentène-1 et de 20 % de 2-4-4-triméthylpentène-2.

Le groupe octyl s'introduit d'autant plus facilement que la double liaison se trouve sur un carbone tertiaire mais avec les deux isomères, on obtient le même produit alkylé.

Il y a parfois scission du groupe octyl et ceci explique, outre l'obtention de di-isobutylphénol, la formation de para-tert-butylphénol.

L'appareillage est très simplifié puisque nous utilisons directement le di-isobutylène ; ici encore, il faut une agitation énergique.

Le rendement de para-tert-butylphénol obtenu par cette méthode n'atteint généralement qu'un faible pourcentage (inférieur à 10 %).

Critères de pureté.

Nous n'avons utilisé pour nos expériences que les fractions distillant à la température constante de 131° C sous une pression de 22 mm de mercure. Ces fractions dissoutes et recristallisées dans l'éther de pétrole ont été soumises à une nouvelle distillation. La température de fusion du produit obtenu s'élevait à 99° C. Les valeurs trouvées dans la littérature s'étagent de 93,7° C (90) à 100° C (74), en passant par 99° C (91) et 98,41° C (79) pour une pureté de 99,4 %.

Le tétrachlorure de carbone utilisé pour l'étude de ce système présente des critères de pureté identiques à celui utilisé dans l'étude du système phénol-tétrachlorure de carbone.

Le para-tert-butylphénol présente toutefois dans ce solvant l'inconvénient d'une solubilité limite vite atteinte, ce qui réduit considérablement le champ de nos expériences.

— A 25° C, la solution est saturée pour une concentration de 6 % en para-tert-butylphénol.

— A 30° C, les mesures peuvent être faites jusqu'à une fraction molaire de 8 %.

— A 35° C, on ne peut guère dépasser 10 %.

Comme précédemment, nous avons déterminé le coefficient d'association thermodynamique de la solution considérée par les mesures de tension de vapeur selon la méthode statique. Le soluté ayant une tension de vapeur négligeable, la pression partielle du solvant a été assimilée à la pression totale de la vapeur surmontant la solution. Soit :

$$f_B = P/P_0 N_B$$

f_A et f_B sont respectivement les coefficients d'activité du soluté et du solvant.

P : pression totale de la vapeur surmontant la solution.

P_0 : pression de vapeur du solvant pur.

N_B : fraction molaire de ce solvant.

f_A est déterminé par intégration graphique de la relation de DUHEM-MARGULES (43). Autrement dit, $-\log f_A$ a pour valeur l'aire comprise entre la courbe représentative de la fonction $N_B/N_A = f(\log f_B)$ et l'axe $\log f_B$.

Pour lever l'incertitude relative aux solutions très étendues, f_A correspondant à la première valeur considérée est calculée par application directe des formules [10] et [11] proposées.

TABLEAU X — Para-tert-butylphénol CCl_4 30° C

N_A	P	f_B	f_A formules [10], [11]	f_A DUHEM	$(N_A f_A)^{-1}$	$(f_B - 1)^{-1/2}$	α
0	143	1					1
0,02	140,4	1,0018	0,855		58,5	23,2	0,854
0,03	139,4	1,0049	0,756	0,756	44,1	14,1	0,752
0,04	138,65	1,0099	0,663	0,657	38	10,1	0,653
0,05	138,3	1,0180	0,553	0,556	36,05	7,5	0,545
0,06	138	1,0266	0,479	0,482	34,7	6,1	0,467
0,07	137,75	1,0358	0,417	0,426	33,55	5,3	0,411
0,08	137,5	1,0451	0,374	0,382	32,7	4,7	0,366

La courbe représentative de la fonction $(N_A f_A)^{-1} = f[(f_B - 1)^{-1/2}]$ est approximativement une droite (courbe n° 7) dont l'ordonnée à l'origine a pour valeur 26,4 et le carré du coefficient angulaire 1,7, soit :

$$K_2 = 26,4$$

$$K_1 = 1,7$$

TABLEAU XI

Para-tert-butylphénol, tétrachlorure de carbone 35° C

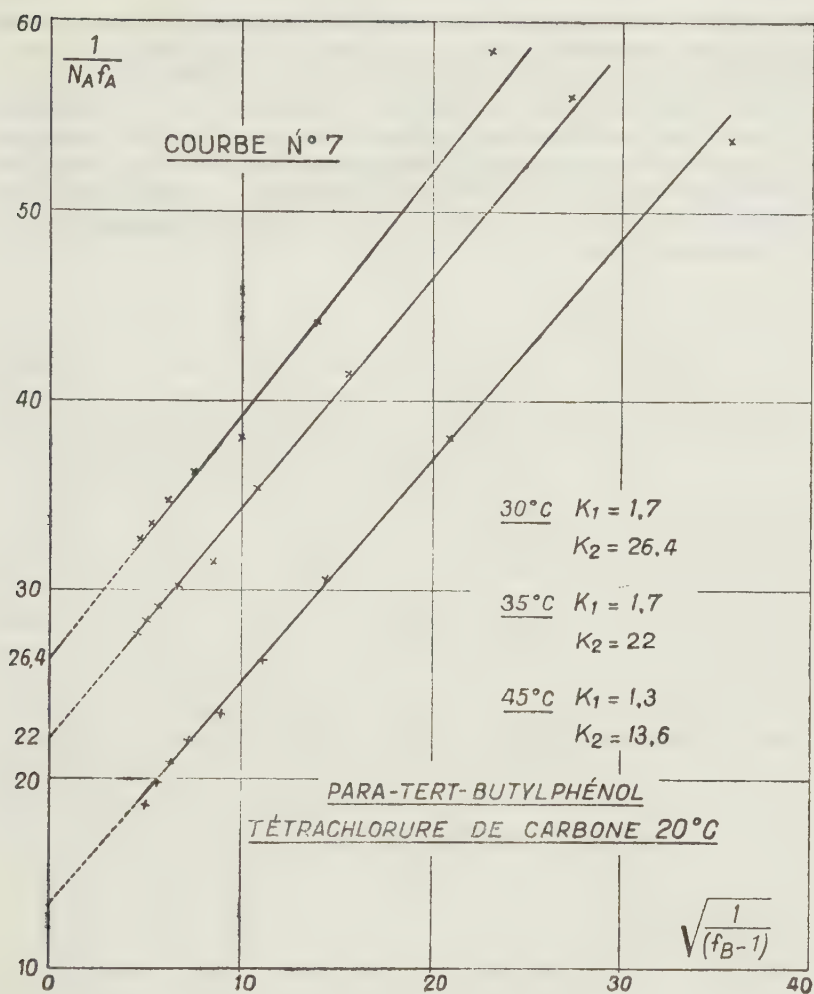
N_A	P	f_B	f_A calculé	f_A DUHEM	$1/N_A f_A$	$(f_B - 1)^{-1/2}$	α
0	176,5	1					1
0,02	173,2	1,0013	0,894 $\pm$ 0,003		56	27,4	0,893
0,03	171,9	1,0040	0,805 $\pm$ 0,003	0,805	41,4	15,7	0,801
0,04	170,9	1,0086	0,711	0,708	35,3	10,8	0,705
0,05	170	1,0138	0,638	0,634	31,5	8,5	0,629
0,06	169,6	1,0222	0,550	0,552	30,2	6,7	0,538
0,07	169,2	1,0308	0,487	0,491	29,1	5,7	0,472
0,08	168,9	1,0402	0,436	0,440	28,4	5	0,419
0,09	168,5	1,0491	0,398	0,402	27,65	4,5	0,378
0,105	167,5	1,0602	0,366	0,363	26,2	4,1	0,345

TABLEAU XII

Para-tert-butylphénol, tétrachlorure de carbone 45° C

N_A	P	f_B	f_A calculé	f_A DUHEM	$1/N_A f_A$	$(f_B - 1)^{-1/2}$	α
0	262,5	1					1
0,02	257,5	1,0008	0,933 $\pm$ 0,001		53,7	35,9	0,930
0,03	255,2	1,0022	0,878 $\pm$ 0,001	0,877	38	21	0,875
0,04	253,2	1,0047	0,824	0,818	30,6	14,5	0,814
0,05	251,4	1,0081	0,769	0,761	26,3	11,1	0,755
0,06	249,8	1,0123	0,716	0,708	23,5	9	0,700
0,07	248,7	1,0187	0,649	0,647	22,1	7,3	0,635
0,08	247,5	1,0248	0,603	0,601	20,8	6,3	0,587
0,09	246,5	1,0319	0,560	0,558	19,9	5,6	0,541
0,10	245,5	1,0391	0,525	0,537	18,6	5	0,517

Pour chacune des températures 35 et 45° C, nous avons tracé la courbe $1/N_A f_A = f[(f_B - 1)^{-1/2}]$, dans les deux cas, nous obtenons sensiblement une droite qui, extrapolée, coupe l'axe des ordonnées pour une valeur de $1/N_A f_A = 22$ à 35° C et 13,6 à 45° C (courbe n° 7). Dans le premier cas, le coefficient angulaire = 1,3 et 1,15 dans le second cas.



Autrement dit, pour le système considéré :

- à 35° C : $K_2 = 22$, $K_1 = 1,3^2 = 1,69$;
- à 45° C : $K_2 = 13,6$, $K_1 = 1,15^2 = 1,3$.

Le para-tert-butylphénol apparaît immédiatement comme beaucoup moins associé que le phénol ; il suffit, pour s'en rendre compte, de considérer le graphique n° 6 sur lequel nous avons tracé les courbes de variations du coefficient d'association du phénol et du para-tert-butylphénol dans le tétrachlorure de carbone aux différentes températures ; son encombrement considérable en est probablement la cause. Toutefois, les valeurs de K_2 diffèrent peu de celles du phénol aux températures de 30 et 35° C, elles suivent sensiblement la loi de VAN'T HOFF mais la chaleur d'associa-

tion déduite de cette façon est beaucoup plus importante. Si nous traçons la courbe des variations de $\text{Log } K_2$ en fonction de $1/T$, la valeur de H qui en résulte est approximativement — 8 300 calories.

Quant à la valeur de K_1 , elle est très faible et sa détermination n'est pas suffisamment précise pour que l'on puisse assurer qu'elle est indépendante de la température. Remarquons toutefois que le phénol semblait présenter des constantes d'équilibre monomères-dimères identiques à 45, 50 et même 35° C avec les résultats expérimentaux de M^{lle} CHEVALLEY (52).

CONCLUSION

1. Le concept de la « solution idéale associée » proposé par PRIGOGINE (1) a été vérifié et reconnu valable dans un domaine assez grand de concentrations. Nous l'avons utilisé comme hypothèse de base à des calculs qui nous donnent un ensemble de relations nouvelles entre constantes d'association et coefficients d'activité.

Jusqu'alors, la détermination des constantes d'association mettait principalement en jeu le coefficient d'association spectroscopique du soluté ; or, si ce dernier semble à première vue donner une idée exacte de l'association puisque la méthode spectroscopique consiste en une mesure directe de l'intensité de la bande OH, cela n'est vrai que dans la mesure où ces hydroxyles appartiennent à des monomolécules et ne sont pas les OH terminaux de polymères linéaires. Il faut donc admettre une structure cyclique des polymères.

Les relations entre constantes d'association et coefficient d'activité thermodynamique ne nous obligent pas à faire des hypothèses de cet ordre mais par contre, à supposer que l'association est seule responsable des écarts à l'idéalité que présentent les solutions associées.

Dans une solution contenant un soluté associé dissous dans un solvant neutre, nous supposons les différents complexes en équilibre les uns par rapport aux autres et suivant la loi d'action de masse.

2. Nous avons d'abord admis qu'une seule et même constante régit les divers équilibres. Nous avons ainsi démontré la relation suivante où la constante d'association s'exprime uniquement en fonction de la fraction molaire et du coefficient d'activité du solvant dans la solution, soit :

$$K = (f_B - 1)/(1 - N_B f_B)^2$$

Nous avons également démontré qu'une relation très simple lie les coefficients d'activité du solvant et du soluté, soit :

$$f_A = (1 - N_B f_B)^2 / N_A^2 f_B$$

En considérant le mode particulier de détermination du coefficient d'activité par la mesure des tensions de vapeur, il est alors possible de mettre en équation les courbes de tension de vapeur. L'application aux résultats expérimentaux de D. BONO (27) relatifs au mélange xylénol-1-2-6-tétrachlorure de carbone à 20° C montre la parfaite concordance de la courbe expérimentale et de la courbe calculée jusqu'à une fraction molaire de 0,4 en xylénol-1-2-6 au-delà de laquelle semble apparaître

une contribution négative à l'écart à l'idéalité et due vraisemblablement à la différence de dimensions entre les molécules de complexes et celles de solvant.

3. Nous avons ensuite considéré le cas de l'association régie par deux constantes ; une relative à l'équilibre monomères-dimères, soit K_1 , l'autre relative aux équilibres supérieurs, soit K_2 . Elles sont déterminées uniquement en fonction des coefficients d'activité du solvant et du soluté et de leurs fractions molaires respectives.

Nous avons démontré les relations suivantes :

$$K_1 = \frac{(1 - N_B f_B - N_A f_A)^2}{N_A^2 f_A^2 (f_B - 1)} \quad K_2 = \frac{N_A f_A + N_B f_B + f_B - 2}{N_A f_A (f_B - 1)}$$

L'ensemble de ces équations fait apparaître une relation nouvelle entre les coefficients d'activité du solvant et du soluté, soit :

$$\frac{1}{N_A f_A} = K_2 + \sqrt{\frac{K_1}{f_B - 1}}$$

La courbe représentative de la fonction $1/N_A f_A = f[(f_B - 1)^{-1/2}]$ se présente, du moins dans la partie correspondant aux solutions étendues et moyennement concentrées, sous l'aspect d'une droite dont le carré du coefficient angulaire a pour valeur K_1 et l'ordonnée à l'origine K_2 .

Ces équations ont permis de calculer directement la valeur du coefficient d'activité du soluté en système dissymétrique de référence et, en outre, de lever l'indétermination qui existe dans l'intégration de DUHEM-MARGULES pour les solutions très diluées comportant un corps peu volatil. Une fois déterminée, à l'aide des formules proposées, la valeur de f_A (coefficient d'activité du soluté) correspondant au premier point expérimental, la comparaison de f_A obtenue par intégration graphique et par application directe des formules proposées montre ensuite une excellente concordance.

De ce fait, nous pensons avoir apporté une nette amélioration à la détermination de f_A en système dissymétrique de référence. M^{lle} CHEVALEY (52) a montré récemment que lorsque le soluté a une très faible tension de vapeur (cas des phénols), l'erreur sur f_A peut atteindre 200 % lorsqu'on le détermine uniquement par intégration graphique de DUHEM-MARGULES, 10 à 12 % lorsqu'il est obtenu à partir de sa valeur en système symétrique, or, dans le cas présent, une erreur expérimentale de 0,2 mm de mercure sur chaque point considéré entraîne une erreur de 1 à 2 % qui atteint parfois 5 % mais rarement plus.

4. Nous avons fait l'étude expérimentale des tensions de vapeur selon la méthode statique du système phénol-tétrachlorure de carbone aux températures de 25, 30 et 35° C.

La pression partielle du solvant étant assimilée à la pression totale de la solution, on peut admettre qu'à ces températures nos résultats sont convenablement représentés par une seule constante d'association. Par contre, aux températures de 35, 45 et 50° C, avec les résultats expéri-

mentaux de M^{lle} CHEVALLEY (52) en méthode dynamique, il faut considérer deux constantes, K_1 étant inférieur à K_2 et pratiquement indépendant de la température.

Peut-être ce cas est-il identique à celui cité par Mansel DAVIES et D. K. THOMAS (32) du mélange trichloracétamide-benzène qui présenterait une seule constante à 25° C et deux constantes à 35 et 45° C. Peut-être aussi, cette différence est-elle due à la différence des méthodes utilisées comme le laisserait supposer l'étude du système phénol-tétrachlorure de carbone à 35° C réalisée par nous-mêmes en méthode statique et par M^{lle} CHEVALLEY en méthode dynamique. Les résultats expérimentaux sont sensiblement les mêmes pour les concentrations moyennes mais diffèrent aux faibles concentrations, il en résulte des valeurs de K_2 identiques dans les deux méthodes, mais nos résultats mettent en évidence une valeur de K_1 semblable à celle de K_2 tandis que la valeur de K_1 déduite des résultats de M^{lle} CHEVALLEY est nettement inférieure à K_2 .

Il est difficile de discuter de la valeur comparée des deux méthodes ; il semble toutefois que la méthode statique soit plus indiquée lorsque la tension de vapeur du soluté est vraiment négligeable alors qu'au contraire, la méthode dynamique n'entraîne une erreur raisonnable que si la tension de vapeur du soluté a une valeur appréciable, elle paraît alors préférable aux températures plus élevées.

En ce qui concerne la détermination du coefficient d'association α , nous constatons, comme les différents auteurs, une dissociation de la substance avec l'augmentation de la température ou de la dilution.

5. Nous avons fait également l'étude tonométrique à différentes températures des solutions d'un phénol substitué dans le tétrachlorure de carbone.

Dans ce but, nous avons réalisé la synthèse du para-tert-butylphénol par isobutylation du phénol en présence d'oléum. La faible solubilité de ce corps a réduit la champ de nos expériences mais nous a toutefois permis de constater qu'il était nettement moins associé que le phénol et qu'en particulier, la constante relative à l'équilibre monomères-dimères était très faible et pratiquement indépendante de la température.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) I. PRIGOGINE et A. DESMYTER. — *Trans. Far. Soc.*, **17**, 1137-1142 (1951).
- (2) J. A. BARKER. — *J. Chem. Phys.*, **20**, 1526 (1952).
- (3) S. DINER. — *Bull. Soc. Chim.*, France, 1021 (juin 1959).
- (4) N. D. SOKOLOV. — *Zhur. Eksp. Teoret. Fiz.*, **22**, 315 ; **23**, 392 ; **23**, 404 ; (1952), dans « Les composés chimiques de surface et leur rôle dans les phénomènes d'absorption », Moscou 1958.
- (5) L. LOYD et N. FERGUSON, — *J. Chem. Educ.*, **33**, 267-271 (1956).
- (6) I. L. H. (THOMAS. — *J. Chem. Soc.*, 1345-9 (1948).
- (7) E. C. BINGHAM et L. W. SPOONE. — *Physics*, **4**, 387-400 (1933).
- (8) A. EUCKEN. — *Z. Elektrochem.*, **52**, 255-269 (1948).
- (9) ICHIRO SAKURADA. — *Z. Phys. Chem. B*, **24**, 427-444 (1934).
- (10) E. HERTEL et E. DUMONT. — *Z. Phys. Chem.*, B **28**, 14-16 (1935).
- (11) R. MECKE, A. REUTER et R. L. SCHIPP. — *Z. Naturforsch.*, **4a**, 182-191 (1949).
- (12) R. MECKE et A. REUTER. — *Z. Naturforsch.*, **4a**, 368-378 (1949).
- (13) V. I. MALISHEV. — *Bull. Acad. Scien.*, U. R. S. S. Série Physique, **9**, n° 3, 198-200 (1945).
- (14) HIROSHI TSUBOMUSA. — *J. Chem. Soc. Japan Pure Chem. Section* **73**, 841-843 (1952).
- (15) N. D. COGGESHALL. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **69**, 1620-1624 (1947).
- (16) N. D. COGGESHALL et E. SAIER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 5414-5418 (1951).
- (17) R. MECKE. — *Discus. Farad. Soc.*, **9**, 161-177 (1950).
- (18) B. Ya. LEVIN. — *Zhur. Fiz. Khim.*, **28**, 1399-1407 (1954).
- (19) F. A. SMITH et E. CAROL CREITZ. — *J. Research Natl. Bur. Standards*, **46**, 145-164 (1951).
- (20) E. G. HOFFMANN. — *Z. Phys. Chem.*, 13-53, 179 (1943).
- (21) JESSIE L. GOVE. — *Dissertation Abstracts*, **17**, 2839-2840 (1957), Univ. Microf., n° 24011.
- (22) FOX et MARTIN. — *Proc. Roy. Soc.*, **A 162**, 419 (1937).
- (23) J. ERRERA. — *Etude des liquides dans l'infrarouge*, Liège (1935).
- (24) I. PRIGOGINE. — *Mémoire Acad. Roy. Belg.*, Cl. Sc., XX-28 (1943).
- (25) E. N. LASSETTRE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 1383 (1937).
- (26) I. PRIGOGINE et R. DEFAY. — *Thermodynamique chimique*. Editions Desoer, Liège (1950).
- (27) D. BONO. — *Thèse*, Paris (1956).
- (28) DOLEZALEK. — *Z. Phys. Chem.*, **64**, 727 (1908).
- (29) TIMMERMANS. — *Les solutions concentrées*, Paris. Masson (1936).
- (30) R. MECKE et KEMPTER. — *Naturwissenschaften*, **27**, 583 (1939).
- (31) J. KREUZER. — *Z. Phys. Chem.*, B **53**, 213 (1943).
- (32) M. DAVIES et D. K. THOMAS. — *J. Phys. Chem.*, 762 (1956).

- (33) K. ALTENBURG. — *Z. Phys. Chem.*, **207**, 350-354 (1957).
- (34) O. REDLICH et A. T. KISTER. — *J. Chem. Phys.*, **15**, n° 12, 849 (1947).
- (35) L. SAROLÉA et MATHOT. — *Trans. Far. Soc.*, n° 361, vol. 49, part I (janvier 1953).
- (36) G. A. ELLIOTT. — *Royal Austral. Chem. Inst. J.E. Proc.* **17**, 351-352 (1950).
- (37) A. F. H. WARD et L. TORDAI. — *Nature*, **162**, 494-497 (1956).
- (38) R. MECKE et KEMPTER. — *Z. Phys. Chem. Ber.*, **46**, 229 (1940).
- (39) A. V. TOBOLSKY et P. J. BLATZ. — *J. Chem. Phys.*, **13**, 379 (1945).
- (40) P. J. FLORY. — *J. Chem. Phys.*, **14**, 49 (1946).
- (41) G. SCATCHARD. — *Chem. Rev.*, **44**, 7 (1949).
- (42) H. MAUSER. — *Z. für Elektrochem.*, 895-901 (3 mai 1958).
- (43) MARGULES. — *Sitzungsber. Wien. Akad.*, **104**, 1243 (1895).
- (44) BEATTY et G. CALLINGAERT. — *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 904 (1934).
- (45) VAN LAAR. — *Z. Phys. Chem.*, **72**, 723 (1910) ; **85**, 599 (1913).
- (46) CARLSON et COLBURN. — *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 581 (1942).
- (47) N. I. JOUKOWSKY. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **43**, 299 (1934).
- (48) BOISSONNAS. — *Helv. Chem. Acta.*, **22**, 541 (1939).
- (49) R. HAASE, W. JOST et L. SIEG. — *Z. Elektrochem.*, **57**, 956-957 (1953).
- (50) A. MUSIL et L. BREITENHUBER. — *Z. Elektrochem.*, **56**, 995-1000 (1952).
- (51) K. FISCHER. — *Angew. Chem.*, **48**, 394 (1935).
- (52) J. CHEVALLEY. — *Thèse*, Paris (1960).
- (53) R. CARDINAUD. — *Thèse*, Paris (1959).
- (54) A. DESMYTER. — *Thèse*, Bruxelles (1950).
- (55) P. DELVALLE. — *Thèse*, Paris (1960).
- (56) AZIMI-POUR. — *Thèse*, Paris (1959).
- (57) Z. N. NAZAROVA et I. P. TSUKERVANIK. — *J. Gen. Chim.*, U. R. S. S., **10**, 1151 (1940).
- (58) R. P. PERKINS et H. S. NUTTING. — (to Dow chemical Co), U.S., 2091.565 (31 août 1937).
- (59) R. A. SMITH et A. J. RUDDEN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **59**, 2353 (1937).
- (60) R. P. PERKINS, A. J. DIETZLER et J. LUNDQUIST. — U.S., 1.872.599 (4 mars 1934).
- (61) R. C. HUSTON et R. Y. HARCH. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 439 (1936).
R. C. HUSTON. — U.S. 2.051.300 (18 août 1936).
- (62) J. H. SIMONS et S. ARCHER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 451 (1940).
- (63) V. TURKINGTON, L. R. WHITTING et L. P. RANKIN (Bakelite Co). — U.S. 2.353.282 (11 juillet 1944).
- (64) V. TURKINGTON, L. R. WHITTING et L. P. RANKIN (Bakelite Ltd). — Brit., 560-908 (26 avril 1944).
- (65) W. M. AXE (to Phillips Petroleum Co). — U.S. 2.544.818 (13 mars 1951).
- (66) V. N. IPATIEFF, H. PINES et B. S. FRIEDMANN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **60**, 2495-2497 (1938).
- (67) CLINTON A. BRAIDWOOD. — U.S. 2523.939 (26 septembre 1950) ; Brit. 640.485 (19 juillet 1950).
- (68) MORTIMET T. HARVEY. — U.S., 2.264.371 (2 décembre 1942).
- (69) CLAYTON M. BEAMER (to Standard oil Development Co). — U.S. 2.082.044 (1^{er} juin 1937).
- (70) T. EVANS et K. REDLING (Berkeley). — U.S. 2.051.473 (28 avril 1936).
- (71) J. F. OLIN (to Sharples Solvents Co). — U.S. 2.107.060 (1^{er} février 1938).
- (72) KOENIGS. — *Ber. Dtsch. Chem.*, **24**, 3889 (1891).

- (73) H. MEYER et C. BERHAUER. — *Monatsheft. Chem.*, **53-54**, 721 (octobre 1929).
- (74) R. S. BOWMANN, D. R. STEVENS et W. E. BALDWIN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 87-92 (1957).
- (75) J. E. FEAREY (England). — *Brevet français* 947.233 (27 juin 1949).
- (76) L. SMITH, L. TIGANIK et A. ASSARSON (Lund Univers. Suède). — *Kgl Fisiograf. Sällskap* **60**, n° 5, 1-30 (1949).
- (77) R. R. GALLE et B. N. PARFANOVICH. — *J. applied Chem.* (U. R. S. S.), **19**, 1107-1114 (1946).
- (78) W. WEINRICH. — *Ind. Eng. Chem.*, **35**, 264-273 (1943).
- (79) R. R. DREISBACH et R. A. MARTIN. — *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2875-2879 (1949).
- (80) KAZUU SHIBAYAMA. — Japan 162.057 (25 février 1944).
- (81) EIJIRO NOJIMA. — Japan 175.319 (19 novembre 1947).
- (82) TOKIO KUNII, NOBORU NISHIMOTO, MASANOBU TANIFUJI et MATSUSABURU AIRA. — Japan 175.005 (15 juillet 1948).
- (83) A. ROLLETT et H. MAURER-STOH. — *Ber.*, **73 B**, 740-741 (1941).
- (84) HOKES S. MILLER (to Air reduction Co). — U.S. 2.377.026 (29 mai 1945).
- (85) A. N. TEMP, YU. M. SHVABE et K. A. AGANOVA. — *Trudy Uzbekskogo Gosudarst. Univ. Sbornik Rabot*, **15**, 197-198 (1939).
- (86) Kh. I. ARESHIDZE et E. K. TAVARTKLADZE. — *J. Applied Chem.* (USSR), **18**, 271-272 (1945).
- (87) M. B. TUROVA POLLAK et N. I. ZIMINOVA. — *J. Applied Chem.* (USSR), **19**, 953-957 (1946).
- (88) V. N. IPATIEFF et G. S. MONROE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **66**, 1627-1631 (1944).
- (89) DAWIES et SCHULER. — *J. Amer. Chem. Soc.*, **52**, 721 (1930).
- (90) F. S. FAWCETT et B. W. HAWK (Dupont de Nemours). — U.S. 2.572.019 (23 octobre 1951).
- (91) TSUKERVANIK Z. NARAROVA. — *J. Gen. Chem.* (USSR), **5**, 767-770 (1935).



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE PAR ÉLUTION

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 30 décembre 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

DEUXIÈME TOME

Propositions données par la Faculté :

LA CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE PAR ELUTION

ALCOOL ÉTHANOLIQUE

PROLÈME DE CHIMIE ORGANIQUE

La chimie organique est la chimie du carbone

à l'état pur

